



# Elaboration de jonctions tunnel magnétiques à barrière SrTiO<sub>3</sub> pour application bas RA

Emeline Hassen

## ► To cite this version:

Emeline Hassen. Elaboration de jonctions tunnel magnétiques à barrière SrTiO<sub>3</sub> pour application bas RA. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENT068 . tel-00845676

**HAL Id: tel-00845676**

**<https://theses.hal.science/tel-00845676>**

Submitted on 17 Jul 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nano Electronique et Nano Technologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Emeline HASSEN**

Thèse dirigée par **VIALA Bernard** et  
Co-encadrée par **CARTIER Mathilde**

préparée au sein du **Laboratoire d'Électronique et des  
Technologies de l'Information**  
dans l'École Doctorale **Électronique, Électrotechnique,  
Automatique et Traitement du Signal**

## Elaboration de jonctions tunnel magnétiques à barrière $\text{SrTiO}_3$ pour application bas RA

Thèse soutenue publiquement le **12 octobre 2012**,  
devant le jury composé de :

**CHSHIEV Mair**

Professeur de l'Université de Grenoble, Président

**BARTHELEMY Agnès**

Professeur de l'Université Paris Sud, Rapporteur

**PANNETIER-LECOEUR Myriam**

Chargé de recherche CEA - Saclay, Rapporteur

**BOBO Jean-François**

Directeur de Recherche CNRS, Examineur

**VIALA Bernard**

Ingénieur de Recherche au CEA - Grenoble, Directeur de thèse

**CARTIER Mathilde**

Ingénieur de Recherche au CEA - Grenoble, Encadrant CEA





## REMERCIEMENTS

Je remercie toute l'équipe magnétisme du Léti, qui durant ces trois années de thèse, a su m'apporter son expertise et un grand soutien. Je voudrais remercier mes encadrants. Tout d'abord **Bernard Viala**, mon directeur de thèse, qui tout en préservant mon autonomie, n'a jamais été avare d'une discussion fructueuse et de conseils. Je le remercie tout particulièrement pour son soutien et ses corrections en fin de thèse. Puis **Mathilde Cartier** qui m'a tout de suite m'a apportée son précieux appui. Un grand merci à **Marie-Claire Cyrille**, qui m'a particulièrement soutenue et fait confiance (Ca se paiera en cannelés ☺). Merci à **Olivier Redon** qui a su m'instiller l'envie de travailler dans ce domaine. Merci pour le temps qu'il a consacré à la lecture de mon manuscrit de thèse. Je voudrais remercier **Cyril Dressler** pour m'avoir transmis ses connaissances sur les techniques de dépôt et de caractérisation, pour sa disponibilité et pour sa super animation lors de ma présentation finale. Merci à **Cécile Maunoury** qui m'a accueillie et formée à la plupart des équipements que j'ai pu utiliser lors de cette thèse. Merci pour sa compréhension et son soutien actif. Merci à **Hervé Achard**, pour sa mémoire des prénoms (« Emilie » te remercie), pour tous ses PDF sur toutes les tours du monde, pour sa gentillesse et sa bonne humeur.

Merci à tout le reste de l'équipe, une équipe disponible, joyeuse !

Je remercie **Mair Chshiev**, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, mais qui avant cela m'a apporté toute sa compétence, sa disponibilité. Merci pour ces discussions qui m'ont permis de mieux appréhender la théorie. Merci également à **Myriam Pannetier Lecoeur** et **Agnès Barthélémy** qui ont accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit, pour leurs observations et leurs suggestions. Merci à **Jean-François Bobo**, pour avoir accepté d'être examinateur, et qui par sa gentillesse, a permis un échange confiant lors de ma présentation orale.

Merci à **Jean-Pierre Nozières**, directeur de Spintec, qui m'a accueillie et m'a permis de profiter d'un environnement stimulant et énergique. Merci à **Bernard Diény** pour sa disponibilité et ses suggestions.

Je voudrais remercier **Jean Guerrero** et **Céline Portemont** pour leur aide précieuse sur les recuits. Merci à **Eric Gautier**, **Pierre-Henri Jouneau** d'avoir accepté de m'aider dans l'urgence et sans qui certains jolis résultats n'auraient pas pu arriver à temps.

Toute ma gratitude à mes amis qui ont rendu ces trois années inoubliables: **Anaïs Angulo**, **Yannick Vuillermet**, **Marité Délaye** qui m'a fait partager sa grande expérience, **Michael Quinsat** pour toutes les discussions scientifiques comme non-scientifiques (merci de m'avoir appris ce qu'était un gobu, ça aurait été bête de ne pas le savoir!), sans oublier **Adrien**



## Remerciements

**Vaysset et Hélène Bourvon.** Je tiens à remercier tout particulièrement **Julien Vidal**, un super ami, qui en tant que collègue m'a beaucoup apporté. Merci pour son aide qui m'a également permis d'obtenir de jolis résultats et pour ses programmes farfelus.

Mes remerciements à **Béatrice Rostand, Rachel Mauduit et Catherine Broisin**, qui m'ont toujours aidée dans les tâches administratives et ce toujours avec le sourire.

Un immense merci à **Gor Lebedev** qui m'a communiqué sa passion des sciences, m'a beaucoup appris, m'a constamment soutenue et poussée vers le haut.

Merci à mes parents, qui n'ont pas pu assister à ma soutenance mais avec qui j'ai passé de superbes vacances (c'était tellement mieux !). Désolée pour ces heures passées sur Skype à attendre que j'apparaisse à l'écran le jour de ma soutenance. Merci pour leur amour, leur soutien et les nombreux appels qui vont avec ☺. Merci à mes frères. Je vous aime !

**À tous et à toutes, j'exprime toute ma reconnaissance.**





# Elaboration de jonctions tunnel magnétiques à barrière $\text{SrTiO}_3$ pour des applications bas RA

## SOMMAIRE

---

INTRODUCTION .....	9
CHAPITRE 1: CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE.....	13
1. LES DEBUTS DE L'ELECTRONIQUE DE SPIN .....	14
2. LA MAGNETORESISTANCE TUNNEL ET LES JONCTIONS TUNNEL MAGNETIQUES.....	15
2.1. Ferromagnétisme et le spin de l'électron.....	15
2.2. La jonction tunnel magnétique .....	15
2.3. Transport dépendant du spin dans une JTM.....	17
3. APPLICATIONS DES JTM ET EXIGENCES .....	21
3.1. Les têtes de lectures .....	21
3.1.1. Description des têtes de lecture magnétorésistives.....	22
3.1.2. Cahier des charges.....	22
3.2. Les MRAM .....	23
3.2.1. Description des différentes technologies MRAM.....	24
3.2.2. Cahier des charges.....	26
3.3. Les nano oscillateurs RF .....	27
3.3.1. Description des nano oscillateurs RF .....	27
3.3.2. Cahier des charges.....	28
4. VERS LA DIMINUTION DU RA : LES OXYDES A FAIBLE ENERGIE DE GAP .....	28
BIBLIOGRAPHIE .....	34
CHAPITRE 2: ETAT DE L'ART SUR LES BARRIÈRES TUNNEL .....	37
1. BREF ETAT DE L'ART SUR LE $\text{MgO}$ .....	38
1.1. Prédictions théoriques avec $\text{MgO}$ : l'effet tunnel cohérent .....	39
1.2. Jonctions $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ par pulvérisation cathodique .....	44
1.3. Jonctions $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ par pulvérisation ionique .....	48
2. ETAT DE L'ART SUR LE $\text{SrTiO}_3$ .....	49
2.1. Généralités et Capacités MIM.....	49
2.2. Prédictions théoriques sur le $\text{SrTiO}_3$ .....	53
2.2.1. Structure atomique et électronique de la jonction $\text{Co}/\text{STO}/\text{Co}$ .....	53

## Sommaire

2.2.2. Conductance dans la zone de Brillouin et Magnétorésistance tunnel.....	58
2.2.3. Couplage d'échange indirect à travers le $\text{SrTiO}_3$ .....	62
2.3. Transport dans le $\text{SrTiO}_3$ épitaxié.....	65
2.4. Transport dans le $\text{SrTiO}_3$ amorphe.....	68
BIBLIOGRAPHIE .....	71

## CHAPITRE 3: PROTOCOLE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES..... 75

1. PROTOCOLE .....	76
2. ELABORATION DES EMPILEMENTS .....	77
2.1. Dépôt par pulvérisation par faisceau d'ions .....	77
2.1.1. Le module de dépôt IBS .....	78
2.1.2. Le neutraliseur .....	80
2.1.3. Les cibles.....	80
2.1.4. Le module d'oxydation et le module de nettoyage.....	81
2.2. Les moyens de recuit.....	82
2.2.1. Four de recuit à haute température .....	83
2.2.2. Four de recuit sous champ magnétique.....	83
3. CARACTERISATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT .....	83
3.1. Caractérisation « pleine tranche ».....	84
3.2. Caractérisation après nanostructuration.....	87
BIBLIOGRAPHIE .....	91

## CHAPITRE 4: JONCTIONS TUNNEL MAGNETIQUES MGO PAR IBS..... 93

1. ELABORATION DE LA STRUCTURE DE REFERENCE .....	94
1.1. Couche piégée.....	94
1.1.1. Le couplage RKKY.....	94
1.1.2. Le couplage d'échange AF/FM.....	96
1.2. Empilement de référence final.....	97
2. PROPRIETES DE TRANSPORT DES JTM-MGO « PLEINE TRANCHE » .....	100
2.1. Oxydation radicalaire.....	100
2.1.1. Protocole de l'oxydation radicalaire .....	100
2.1.2. Résultats .....	101
2.2. Oxydation naturelle .....	105
2.2.1. Protocole de l'oxydation naturelle.....	105
2.2.2. Résultats .....	106
3. PROPRIETES STRUCTURALES ET COMPOSITIONNELLES DES JTM-MGO .....	110
3.1. Diffraction par rayons X .....	110
3.2. Microscopie électronique en transmission haute résolution .....	111
4. PROPRIETES DE TRANSPORT DES JTM-MGO « NANOSTRUCTUREES » .....	113
4.1. Description du procédé et mise en évidence des étapes critiques.....	114
4.2. Validation du procédé.....	121

## Sommaire

5. CONCLUSION .....	123
BIBLIOGRAPHIE .....	125
<b>CHAPITRE 5: JONCTIONS TUNNEL MAGNETIQUES SRTIO<sub>3</sub> PAR IBS .....</b>	<b>127</b>
1. PROPRIETES MAGNETIQUES ET DE TRANSPORT DES JTM-STO PLEINE TRANCHE .....	129
1.1. <i>Résultats expérimentaux brut de dépôt (sans post oxydation).</i> .....	129
1.1.1. Mise en évidence d'un couplage FM dans les JTM-STO .....	129
1.1.2. Transport dans les JTM-STO brut de dépôt.....	134
1.2. <i>Résultats expérimentaux avec post oxydation</i> .....	136
1.2.1. Pression d'oxygène .....	139
1.2.2. Puissance du plasma.....	140
1.2.3. Ratio Ar/O <sub>2</sub> .....	141
1.2.4. Vitesse de dépôt .....	142
1.2.5. Analyses compositionnelles .....	144
1.2.6. Bilan de l'oxydation .....	147
2. PROPRIETES STRUCTURALES ET COMPOSITIONNELLES DES JTM-STO .....	149
2.1. <i>Recuit de référence à 340°C</i> .....	150
2.2. <i>Recuits à haute température: 500 et 700°C</i> .....	152
3. PROPRIETES DE TRANSPORT DES JTM RECUITES A HAUTE TEMPERATURE.....	158
3.1. <i>Empilement pour les recuits à haute température</i> .....	158
3.1.1. Jonctions à « double coercitif ».....	158
3.1.2. Jonctions « en deux fois » (DRGDR) .....	159
3.2. <i>Résultats</i> .....	164
4. PROPRIETES DE TRANSPORT DES JTM-STO « NANO-STRUCTUREES » .....	168
4.1. <i>Résultats des mesures de transport effectuées au VEECO</i> .....	168
4.2. <i>Caractéristiques électriques des JTM-STO</i> .....	170
4.3. <i>Mécanismes de claquage</i> .....	178
5. CONCLUSION .....	182
BIBLIOGRAPHIE .....	184
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>187</b>



## INTRODUCTION

La Jonction Tunnel Magnétique (JTM) est à la spintronique, ce que le transistor est à la microélectronique ; elle constitue une des briques de base essentielle de nombreux composants spintroniques. Depuis sa découverte en 1975, elle a beaucoup évolué et s'est complexifiée pour répondre aux critères de densité, de consommation ou d'intégration. L'alumine amorphe ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) des premières barrières tunnel a été remplacée par de l'oxyde de magnésium cristallin ( $\text{MgO}$ ), ce qui a permis un transport tunnel cohérent du spin et des performances électriques grandement améliorées.

Cependant les contraintes sur les impédances et les tensions ont amené l'industrie à devoir réduire le produit Résistance x Surface (RA) avec la course à la réduction des dimensions. Aujourd'hui, la technologie basée sur le  $\text{MgO}$  semble atteindre ses limites car cette évolution conduit à l'utilisation de barrières d'épaisseur sub-nanométrique. Ainsi, pour poursuivre la loi de Moore, il est aujourd'hui nécessaire de rechercher de **nouvelles barrières cristallines à bande interdite plus étroite**. L'objectif de cette thèse est d'évaluer un nouveau candidat et faire la démonstration de ses performances.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'élaborer et de caractériser des jonctions tunnel magnétiques à barrière d'oxyde de titane de strontium,  $\text{SrTiO}_3$ , amorphes et cristallines, qui se situe parmi les candidats pertinents recensés dans la littérature. La technique que nous avons utilisée pour réaliser les empilements étudiés est une technique par voie physique: la **pulvérisation par faisceau d'ions** (*Ion Beam Sputtering* en anglais, IBS). Le plasma dans un bâti IBS étant déporté (c'est-à-dire loin du substrat), cette technique présente l'avantage de déposer des couches plus denses, aux interfaces de haute qualité, tout en conservant la stœchiométrie des matériaux. Par ailleurs, la possibilité de régler indépendamment les paramètres de dépôt, permet à l'IBS de garantir un grand contrôle des dépôts.

De plus, d'autres études, situées hors du contexte de la spintronique, ont montré que le  $\text{SrTiO}_3$  déposé par IBS cristallise à une température inhabituellement basse (moins de  $400^\circ\text{C}$ ) pour une phase pérovskite ( $700^\circ\text{C}$ ). Ceci offre, en théorie, une compatibilité avec les couches magnétiques constitutives de la jonction tunnel. Cependant, il sera nécessaire de vérifier ici cette compatibilité dans une tout autre gamme d'épaisseur propre aux barrières tunnel et d'optimiser le mode de croissance et l'environnement structural afin de garantir une direction cristallographique compatible avec le transport tunnel cohérent. L'étude comportera donc des mesures de transport, des analyses structurales, des calculs de structures de bandes (en collaboration avec l'INAC) pour déterminer les probabilités de transport cohérent en fonction des directions cristallographiques et les corréler avec les mesures de transport. Des échantillons seront nanostructurés en utilisant une filière



## Introduction

générique développée pour les mémoires au laboratoire. Les grandeurs caractéristiques telles que TMR, RA, hauteur de barrière, tension de claquage statique seront estimées et comparées à l'état de l'art des barrières MgO.

Le **chapitre 1** présente le contexte scientifique et technologique de cette étude : de la découverte de la magnétorésistance géante aux exigences actuelles sur les composants spintroniques. Ce chapitre détaille le principe de la jonction tunnel magnétique et permet d'appréhender les phénomènes physiques mis en jeu dans ces nanostructures.

Le **chapitre 2** présente les matériaux au cœur de notre étude : le MgO, notre référence, et le SrTiO<sub>3</sub>. Il dresse un état de l'art des attentes théoriques et des performances actuelles des JTM à barrière MgO et STO en fonction, notamment, des techniques de dépôt utilisées.

Dans le **chapitre 3**, la vie d'un empilement typique sera déroulée : de l'élaboration de la jonction tunnel magnétique à sa caractérisation. La technique de dépôt sera présentée en détails ainsi que les techniques de caractérisation spécifiques.

Le **chapitre 4** expose les résultats expérimentaux associés à l'élaboration des JTM de référence à barrière MgO déposées par la technique IBS. Ce chapitre permet de vérifier le potentiel de l'équipement de dépôt qui reste exotique au regard de l'état de l'art (pulvérisation cathodique). Il permet également de mettre en avant les paramètres spécifiques à cette technique de dépôt influant sur les propriétés de transport des JTM.

Le **chapitre 5** est consacré aux résultats expérimentaux obtenus avec les JTM à barrière SrTiO<sub>3</sub>: d'abord «pleine tranche» puis après nanostructuration.





## CHAPITRE 1: CONTEXTE ET PROBLÉMATIQUE

L'objectif de ce premier chapitre est tout d'abord de mettre en place le contexte scientifique et technologique dans lequel est réalisée cette étude à savoir une recherche de réduction du produit Résistance x Surface (RA pour *Resistance x Area* en anglais) des JTM.

Dans un premier temps, une brève histoire de la spintronique nous conduit à la magnétorésistance tunnel, la présentation de la jonction tunnel magnétique et des phénomènes physiques mis en jeu, puis à la découverte récente du couple de transfert de spin. Trois exemples concrets : les têtes de lecture, la MRAM et les nano-oscillateurs RF nous permettent de comprendre les exigences actuelles sur les JTM et tout particulièrement sur les barrières tunnel avec la problématique de réduction du RA.

Nous identifierons enfin les différents matériaux à faible énergie de bande interdite (*band gap* en anglais) envisageables pour le remplacement de l'oxyde de magnésium comme barrière tunnel afin de réaliser des JTM à faible RA.

### SOMMAIRE

---

1. LES DEBUTS DE L'ELECTRONIQUE DE SPIN .....	14
2. LA MAGNETORESISTANCE TUNNEL ET LES JONCTIONS TUNNEL MAGNETIQUES.....	15
2.1. <i>Ferromagnétisme et le spin de l'électron</i> .....	15
2.2. <i>La jonction tunnel magnétique</i> .....	15
2.3. <i>Transport dépendant du spin dans une JTM</i> .....	17
3. APPLICATIONS DES JTM ET EXIGENCES .....	21
3.1. <i>Les têtes de lectures</i> .....	21
3.1.1. <i>Description des têtes de lecture magnétorésistives</i> .....	22
3.1.2. <i>Cahier des charges</i> .....	22
3.2. <i>Les MRAM</i> .....	23
3.2.1. <i>Description des différentes technologies MRAM</i> .....	24
3.2.2. <i>Cahier des charges</i> .....	26
3.3. <i>Les nano oscillateurs RF</i> .....	27
3.3.1. <i>Description des nano oscillateurs RF</i> .....	27
3.3.2. <i>Cahier des charges</i> .....	28
4. VERS LA DIMINUTION DU RA : LES OXYDES A FAIBLE ENERGIE DE GAP .....	28
BIBLIOGRAPHIE .....	34

### 1. LES DEBUTS DE L'ELECTRONIQUE DE SPIN

L'électronique exploite la charge électrique de l'électron. En général, les dispositifs basés sur l'électronique sont volatiles : une fois l'alimentation coupée, l'information sur l'état dans lequel se trouve le dispositif disparaît. Le magnétisme lui, utilise le spin de l'électron pour réaliser des dispositifs tels que les mémoires magnétiques qui sont non volatiles. L'électronique de spin ou spintronique est la combinaison de l'électronique et du magnétisme. Elle exploite à la fois la charge électrique et le spin de l'électron pour réaliser de nouvelles fonctions. Cette nouvelle branche de la physique est apparue à la fin des années 80 avec la découverte de la Magnétorésistance Géante (GMR) par les professeurs Fert et Grünberg qui ont reçu le Prix Nobel de Physique en 2007.

En spintronique, le couplage entre la charge et le spin se produit par des effets quantiques. La magnétorésistance tunnel (TMR) et le couple de transfert de spin (STT pour Spin Transfer Torque) sont deux phénomènes qui résultent de ces effets quantiques.

La magnétorésistance (MR) se manifeste par un changement de résistance électrique induit par un champ magnétique. Il est alors possible de convertir un signal magnétique en signal électrique. A l'inverse le STT convertit un signal électrique en signal magnétique. Les dispositifs récents comme les STT-MRAM et les STT-nano-oscillateurs combinent les deux. Afin de pouvoir exploiter l'effet MR dans ces dispositifs, il faut pouvoir avoir un signal de MR élevé à température ambiante à faible champ magnétique ( $\sim 1$  mT).

En 1856, William Thomson, plus connu sous le nom de Lord Kelvin, découvre la magnétorésistance anisotrope (AMR). L'AMR est la dépendance de la résistance électrique dans un matériau magnétique en fonction de l'angle formé entre la direction du courant électrique et l'orientation du champ magnétique. Cet effet est attribué à une grande probabilité de diffusion des électrons s-d dans la direction du champ magnétique. La MR est alors limitée à 1-2 %.

Plus d'un siècle plus tard, en 1988, A. Fert et P. Grünberg<sup>[BAI\_88]</sup> découvrent simultanément la magnétorésistance géante (GMR) pour laquelle ils obtiennent en 2007 le prix Nobel de physique. Les MR obtenues alors, sont de l'ordre de 5-15 %. D'un point de vue microscopique, l'effet GMR exploite le phénomène de conduction dépendante du spin à l'échelle du libre parcours moyen (quelques nm). Dans une structure de type multicouche, qui se compose de couches d'épaisseur nanométrique, le spin des électrons de conduction va ressentir des environnements électroniques différents en fonction de l'orientation des couches magnétiques. Ainsi, l'application d'un champ magnétique va provoquer la variation de résistance macroscopique observée.

## Chapitre 1: Contexte et problématique

Suite à la découverte de la GMR, le domaine de la spintronique n'a eu cesse de susciter de l'intérêt et de s'enrichir. Les premières structures issues de la spintronique, les vannes de spin<sup>[DIE\_91]</sup> (VS) et les jonctions tunnel magnétiques<sup>[MOO\_95]</sup> (JTM), ont vu le jour respectivement en 1991 et 1995 et ont révolutionné l'industrie des composants magnétiques. Les VS, application pratique de la GMR pour des capteurs à bas champ, équipent aujourd'hui la majeure partie des têtes de lecture pour disques durs. Depuis, de nombreux dispositifs sont apparus avec l'émergence des JTM, tels que les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM) ou plus récemment les nano-oscillateurs magnétiques exploitant l'effet spin torque.

## 2. LA MAGNETORESISTANCE TUNNEL ET LES JONCTIONS TUNNEL MAGNETIQUES

### 2.1. FERROMAGNETISME ET LE SPIN DE L'ELECTRON

Le moment magnétique des matériaux ferromagnétiques interagit avec le spin des électrons. Celui-ci s'aligne parallèlement (spins majoritaires) ou antiparallèlement (spins minoritaires) à ce moment magnétique. Cette interaction induit un décalage en énergie qui se traduit par une diminution de l'énergie des électrons de spin majoritaire et une augmentation de l'énergie des électrons de spin minoritaire. L'asymétrie des densités d'état au niveau de Fermi entre les électrons de spin majoritaire et minoritaire provoque des phénomènes de conduction dépendante du spin à l'origine des deux effets majeurs de l'électronique de spin : la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR).

### 2.2. LA JONCTION TUNNEL MAGNETIQUE

Une jonction tunnel magnétique exploite le phénomène de transport dépendant du spin à l'échelle du libre parcours moyen (quelques nm). Elle est composée d'au minimum deux couches ferromagnétiques (FM) séparées par une couche d'oxyde ayant une épaisseur de l'ordre du nanomètre et qui constitue une barrière isolante franchissable par des électrons de conduction par effet tunnel (cf. Figure 1). La conduction par effet tunnel des électrons implique qu'il faudra utiliser une approche quantique du transport électronique, dans laquelle un électron est représenté par sa fonction d'onde pour décrire le transport dans des JTM.

## Chapitre 1: Contexte et problématique

Dans les applications pratiques des JTM comme les capteurs ou les cellules mémoires, chaque couche magnétique joue un rôle particulier. Le moment magnétique d'une seule des deux couches peut être retourné en appliquant un faible champ magnétique. Cette couche (ou électrode) est appelée *couche libre* (pour les capteurs), *couche douce* ou *couche de stockage* (pour les mémoires). A l'inverse, la seconde couche (ou électrode) magnétique joue le rôle d'analyseur de spin et ne doit donc en aucun cas voir son aimantation renversée durant le fonctionnement du composant. Cette seconde couche est appelée *couche de référence*, *couche dure* voire *couche piégée* car son moment magnétique est souvent rendu rigide par couplage d'échange avec un matériau antiferromagnétique et nécessite un champ magnétique important pour le retourner.

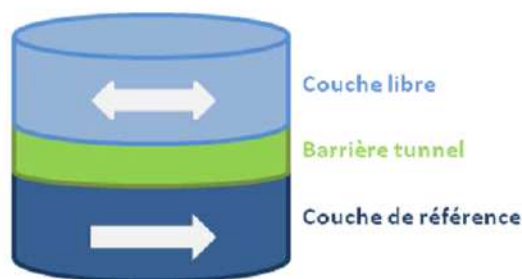


Figure 1 - Schéma d'une Jonction magnétique Tunnel.

Les électrons circulant dans une JTM sont tout d'abord polarisés par le moment magnétique de la première électrode. En considérant une interface métal/isolant, on peut montrer de manière relativement simple que la densité de présence de l'électron dans la barrière isolante décroît exponentiellement, à la manière d'une onde évanescence. La couche isolante étant très fine, cette dernière peut être traversée par les électrons par effet tunnel en appliquant un potentiel entre les deux électrodes ferromagnétiques. La probabilité pour l'électron de passer d'une électrode à l'autre dépend de l'épaisseur physique de la barrière, de sa hauteur en énergie et de la tension appliquée mais également de l'angle entre le spin des électrons et le moment magnétique de l'électrode qui reçoit l'électron après passage de la barrière. De ce fait, lorsqu'une tension électrique est appliquée entre les deux électrodes de la jonction, le courant d'électrons à travers celle-ci dépend notamment de l'orientation relative des moments magnétiques des électrodes. La dépendance du courant tunnel en fonction de l'orientation relative des moments magnétiques des deux couches ferromagnétiques est appelée Magnétorésistance Tunnel (TMR). Ainsi, lorsque les moments magnétiques des couches ferromagnétiques sont alignées parallèlement, respectivement antiparallèlement, la résistance de la jonction est faible, respectivement élevée (cf. Figure 2).



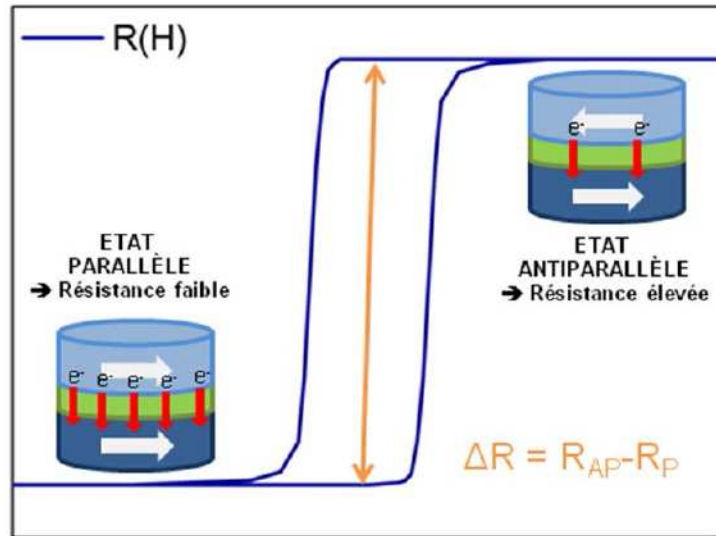


Figure 2 - Principe de fonctionnement d'une JTM.

Plusieurs phénomènes non triviaux interviennent dans le transport dépendant du spin dans les JTM. L'objectif des paragraphes suivants n'est pas de faire une description exhaustive des effets physiques et des modèles associés mais plutôt de souligner les notions importantes.

### 2.3. TRANSPORT DEPENDANT DU SPIN DANS UNE JTM

La diffusion d'un électron a lieu lors de collisions entre l'électron et une autre particule (électron, impureté...), quasi-particule (phonon, magnon...) ou encore avec des défauts cristallins (interface, joints de grain...). Suite à une collision, le vecteur d'onde de l'électron peut être modifié en direction et en norme et son spin peut être conservé ou non. Les collisions des électrons contribuent à la résistance électrique d'un matériau. Les mécanismes de collision sont des mécanismes aléatoires mais il est possible de définir une longueur caractéristique  $\lambda$  sur laquelle ils apparaissent.  $\lambda$  est appelé libre parcours moyen et représente la longueur moyenne parcourue par un électron de conduction entre deux collisions successives. En ce qui concerne le transport dépendant du spin, il est nécessaire de définir une longueur de diffusion de spin  $l_{sf}$  comme la distance moyenne parcourue entre deux collisions altérant le spin de l'électron. Généralement  $l_{sf}$  est supérieure à  $\lambda$  car toutes les collisions n'affectent pas le spin de l'électron.

En 1936, Mott<sup>[MOT\_36]</sup> considère les électrons de conduction de spin  $\uparrow$  et spin  $\downarrow$  comme deux familles de porteurs de charge indépendantes, ayant chacune leur propre propriété de transport. Il base son raisonnement sur le fait que la diffusion du spin est suffisamment rare



## Chapitre 1: Contexte et problématique

par rapport aux autres phénomènes de diffusion qu'il est possible de négliger tout passage d'un électron d'un canal de spin à un autre. Ceci n'est vrai que lorsque le système a une épaisseur caractéristique inférieure à la longueur de diffusion du spin,  $l_{sf}$ .

En 1975, suite à l'observation d'une TMR de 14 % dans des structures composées de Fe / GeOx / Fe, Jullière<sup>[JUL\_75]</sup> propose un modèle simple pour prédire la magnétorésistance tunnel, basé sur la polarisation en spin d'électron des électrodes ferromagnétiques dans les systèmes composés de deux électrodes ferromagnétiques séparées par une barrière tunnel. Selon ce modèle, en l'absence de parois de domaine, d'effets de diffusion de spin aux interfaces ou dans la barrière (règle d'or de Fermi), de couplage ferromagnétiques (FM) des électrodes à travers la barrière (décrit Chapitre 2) ou de dégradation surfaciques des couches, la conductance de la jonction est proportionnelle au produit des densités d'états au niveau de Fermi des deux électrodes, comme l'illustre la Figure 3. On peut ainsi définir la conductance des états parallèle et antiparallèle :

$$G_p \propto D_{1\uparrow}D_{2\uparrow} + D_{1\downarrow}D_{2\downarrow}$$

$$G_{AP} \propto D_{1\uparrow}D_{2\downarrow} + D_{1\downarrow}D_{2\uparrow}$$

Où  $D_{i\uparrow/\downarrow}$  représente la densité d'états au niveau de Fermi de l'électrode  $i$  pour les électrons de spin  $\uparrow / \downarrow$ . La magnétorésistance tunnel peut être exprimée par:

$$TMR = \frac{G_p - G_{AP}}{G_{AP}} \times 100 = \frac{R_{AP} - R_p}{R_p} \times 100 = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \times 100$$

Où  $R_{AP}$  est la valeur de la résistance de la jonction lorsque les moments magnétiques des couches ferromagnétiques sont antiparallèles et  $R_p$  la valeur de la résistance lorsque les moments magnétiques des deux couches ferromagnétiques sont parallèles et  $P_i$  est la polarisation de la couche ferromagnétique  $i$  définie par :

$$P_i = \frac{n_i^{\uparrow}(E_F) - n_i^{\downarrow}(E_F)}{n_i^{\uparrow}(E_F) + n_i^{\downarrow}(E_F)}$$

Où  $n_i^{\uparrow}$  et  $n_i^{\downarrow}$  sont les densités d'état au niveau de Fermi des spins  $\uparrow$  et  $\downarrow$  dans la couche ferromagnétique  $i$ .

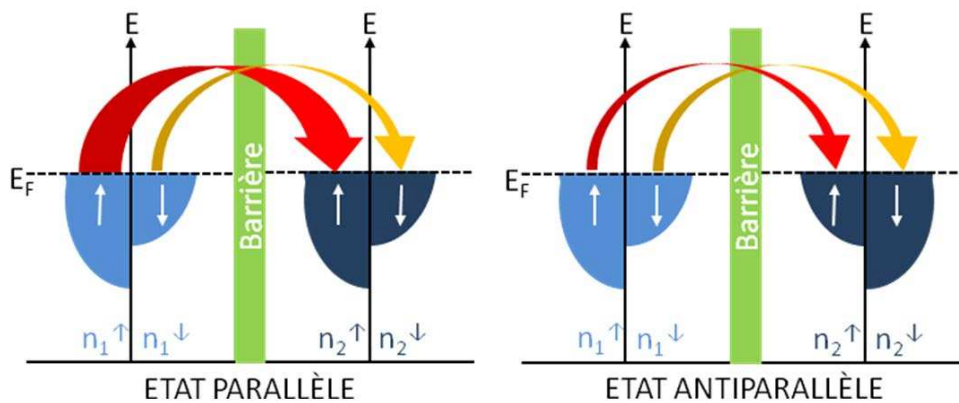


Figure 3 - Schéma de la dépendance de la conductance en fonction de l'orientation relative des moments magnétiques des électrodes: modèle de Jullière. La conduction s'effectue par deux canaux de spins indépendants.

Cette équation montre que la TMR ne dépend que des propriétés intrinsèques des électrodes ferromagnétiques et ne prend en compte ni la structure électronique des électrodes ni la nature de la barrière. La TMR sera d'autant plus élevée que la polarisation des électrodes sera importante ce qui privilégie les électrodes riches en fer. Ce modèle se base sur plusieurs hypothèses simplificatrices. Il considère notamment une hauteur de barrière infinie et tient compte uniquement de la densité d'états au niveau de Fermi et non de la structure de bande complète. Ce modèle s'applique en réalité à des JTM dont la barrière est amorphe et de hauteur infinie.

En 1989, Slonczewski<sup>[SLO\_89]</sup> propose un modèle appelé « l'effet de valve magnétique ». Ce modèle analyse la transmission de courants de charges et de spins dans une barrière rectangulaire séparant deux métaux ferromagnétiques et prend pour la première fois en compte la continuité des fonctions d'onde d'une électrode à l'autre à travers la barrière. Il prédit une grande influence de la hauteur de barrière finie sur le transport de spins à travers l'interface électrode FM-barrière, influençant ainsi la polarisation en spin mais également le couplage d'échange entre les électrodes.

En 1999, Teresa *et al.*<sup>[TER\_99]</sup>, montrent l'importance de la nature de la barrière et des interfaces entre l'électrode et de la barrière sur le transport tunnel dépendant du spin en étudiant des JTM du type LSMO / Isolant / Co, où l'isolant est soit de l'alumine,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , soit du titanate de strontium,  $\text{SrTiO}_3$ . Le LSMO (où LSMO désigne  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ) est un demi métal souvent utilisé comme détecteur de spin<sup>[BOW\_03]</sup>. Ils observent alors une TMR positive pour la jonction à barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (basse résistance en état parallèle et haute résistance en état antiparallèle) et négative pour la jonction à barrière  $\text{SrTiO}_3$  (haute résistance en état parallèle et basse résistance en état antiparallèle) (cf. Figure 4). Ils mettent ainsi en évidence une polarisation négative d'électrons provenant d'une électrode de Co (ou se dirigeant vers

## Chapitre 1: Contexte et problématique

une électrode de Co) à travers du  $\text{SrTiO}_3$ . Sachant que la polarisation en spin du LSMO est positive (que des états majoritaires au niveau de Fermi) et ce indépendamment de la barrière, ils supposent que la polarisation de spin de l'interface  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  devait être positive alors que celle de l'interface  $\text{Co}/\text{SrTiO}_3$  devait être négative. Ils interprétèrent donc le changement de signe de la polarisation en spin en termes de liaisons d'interface qui favorisent un transport tunnel efficace des électrons  $d$  à travers la barrière de  $\text{SrTiO}_3$  (cf. Chapitre 2/2.2.1). Cette hypothèse a été confirmée plus tard par Tsymbol<sup>[TSY\_07]</sup>. Par ailleurs, Teresa met également en évidence la dépendance de la MR en fonction de la température et de la tension appliquée ce qu'avaient déjà observé Moodera *et al.*<sup>[MOO\_95]</sup> en appliquant un courant DC à travers la jonction à barrière alumine.

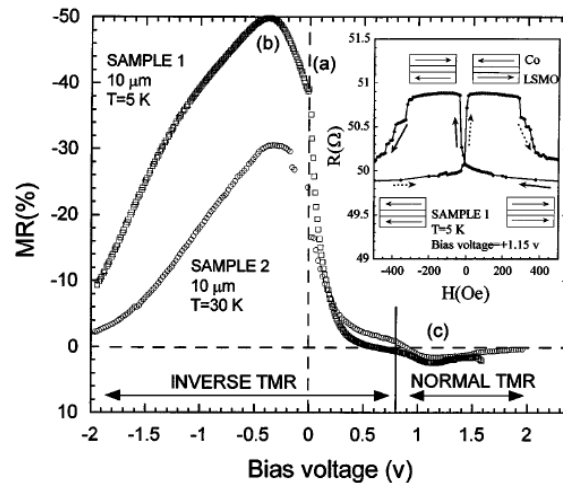


Figure 4 – TMR en fonction de la tension appliquée dans une jonction  $\text{Co}/\text{STO}/\text{LSMO}$  faisant  $10\ \mu\text{m}$  de diamètre. Les échantillons 1 et 2 ont été mesurés respectivement à 5 K et 30 K. La TMR est maximum à environ 20,4 V et atteint respectivement -50 % et -30 % pour l'échantillon 1 et 2. D'après [TER\_99].

Teresa explique qualitativement la dépendance de la MR en fonction de la tension appliquée en faisant intervenir les positions relatives des densités d'états des électrons  $d$  dans le Co et le LSMO en fonction de la tension appliquée. Pour une tension nulle (cf. Figure 5 (a)), le transport le plus probable intervient entre les électrons de spin minoritaires du Co et les spins majoritaires du LSMO, c'est-à-dire pour un alignement antiparallèle des moments magnétiques des électrodes. Pour une tension de -0,4 V (cf. Figure 5 (b)), les transitions possibles se situent au niveau d'un maximum de la densité d'états du Co, ce qui explique le maximum de TMR observé à -0,4 V. Pour une tension de 1,15 V (cf. Figure 5 (c)), le transport le plus probable intervient entre les électrons de spin majoritaires du Co et les spins majoritaires du LSMO, c'est-à-dire pour un alignement parallèle des moments magnétiques des électrodes.

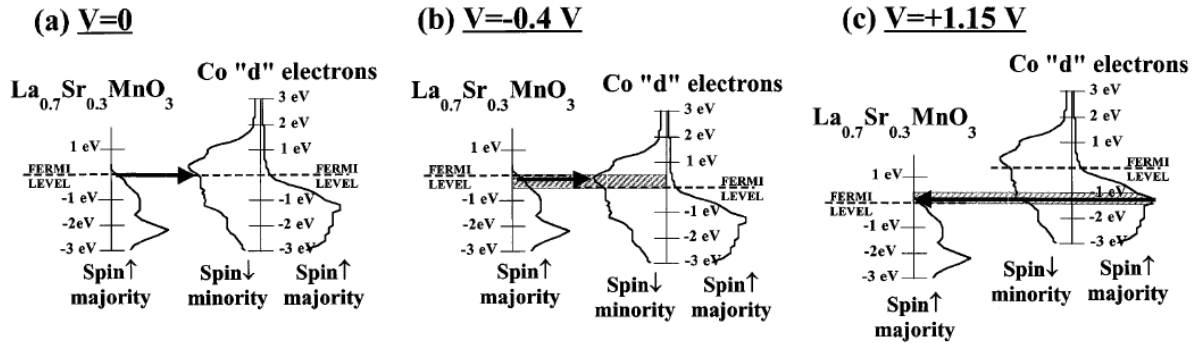


Figure 5 – Positions relatives des densités d'état des électrons  $d$  dans le Co et dans le LSMO pour (a) une tension appliquée de 0 V, (b) une tension négative appliquée de -0,4 V et (c) une tension positive appliquée de 11,5 V. Dans chaque cas, les flèches représentent le sens du transport le plus probable entre les états majoritaires du LSMO et mineurs du Co dans la configuration antiparallèle (a) et (b), et entre les états majoritaires du LSMO et du Co dans la configuration parallèle (c). D'après [TER\_99].

En conclusion, la probabilité de franchissement des électrons à travers la JTM dépend non seulement de la densité d'états au niveau de Fermi des spins majoritaires et mineurs dans les deux électrodes magnétiques entourant la barrière mais également de la densité d'états des électrons dans la barrière et à l'interface électrode/barrière, de la tension appliquée et de la température.

### 3. APPLICATIONS DES JTM ET EXIGENCES

Depuis l'apparition de la JTM, de nombreux composants ont été créés dont la brique de base est la JTM. En plus de la TMR, d'autres caractéristiques des jonctions sont importantes pour l'intégration et la compétitivité des composants à base de JTM: le RA, qui permet de quantifier la résistance d'un empilement indépendamment de ses dimensions latérales, la tension de claquage, courant critique...

Les têtes de lecture dans les disques durs, les MRAM et les nano oscillateurs magnétiques RF sont des exemples parfaits pour souligner les objectifs suivis par la communauté scientifique et les besoins à venir de l'industrie sur les propriétés des JTM.

#### 3.1. LES TETES DE LECTURES

## Chapitre 1: Contexte et problématique

Les têtes de lecture présentes dans les disques durs permettent de lire l'information contenue par ces derniers. Elles sont fixées au bout d'un bras qui survole la surface du disque dur. L'information stockée dans les disques durs se présente sous la forme de domaines magnétiques dont l'orientation du moment magnétique définit un bit « 1 » ou « 0 ».

On compte trois grandes générations de têtes de lecture : inductives, MR, puis GMR ou TMR, qui suivent l'augmentation de la densité d'information stockée dans le disque dur et la diminution de la taille des bits qui s'en suit.

### 3.1.1. DESCRIPTION DES TÊTES DE LECTURE MAGNETORESISTIVES

Les têtes de lecture magnétorésistives utilisent l'effet de magnétorésistance décrit plus tôt. Elles exploitent un changement de résistance électrique d'une structure (VS ou JTM) en fonction d'un champ magnétique extérieur, ici, le flux magnétique émis par les bits présents sur le disque dur (cf. Figure 6).

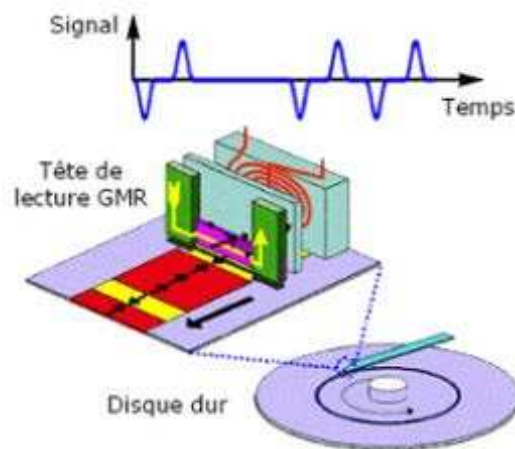


Figure 6 – Schéma du principe de fonctionnement d'une tête de lecture GMR dans un disque dur.

La résolution de ces têtes est donnée par la largeur de l'élément magnétorésistif (VS ou JTM).

### 3.1.2. CAHIER DES CHARGES

## Chapitre 1: Contexte et problématique

Afin de suivre l'augmentation de la capacité de stockage des disques durs, la taille de l'élément magnétorésistif des têtes de lecture doit diminuer. Aujourd'hui, pour atteindre des capacités de stockage de 2 Tbit/in<sup>2</sup>, la dimension de l'élément magnétorésistif doit mesurer au plus 21 nm<sup>[TAK\_10]</sup>. La Figure 7 présente les TMR et RA des JTM présents dans les têtes de lecture, compatibles avec les disques durs de 2 Tbit/in<sup>2</sup>. Le RA optimum est alors estimé à 0,2-0,3 Ohm.μm<sup>2</sup>.

Par ailleurs, des résistances trop élevées conduisent à des bruits de Johnson et de Schottky (*Shot Noise*) trop importants ainsi qu'une constante de temps plus élevée et un débit limité<sup>[ZHU\_06]</sup>.

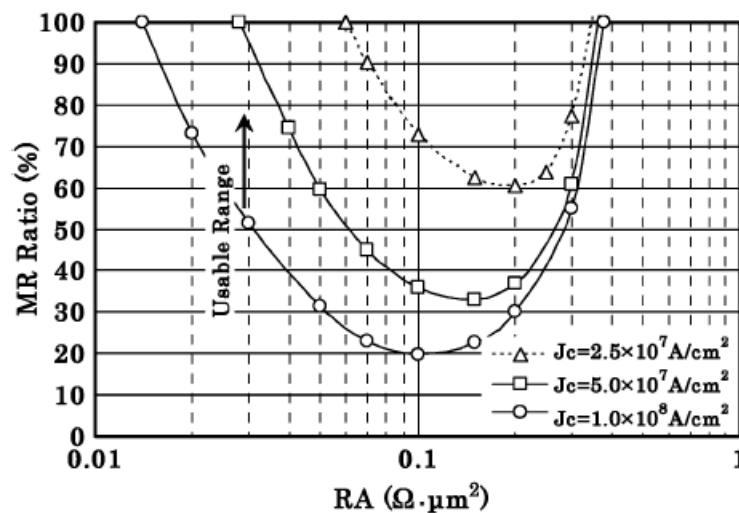


Figure 7 - Gamme de TMR et RA possibles en fonction du courant critique dans les JTM présents dans les têtes de lecture des disques durs de capacité de stockage de 2 Tbit/in<sup>2</sup>. La gamme utilisable est située au dessus de chaque ligne de Jc, densité de courant critique dû au couple de transfert de spin. Le ratio signal/bruit est de 10 dB. D'après [TAK\_10]

### 3.2. LES MRAM

Depuis les années 90, un nouveau type de mémoire non volatile basée sur la jonction tunnel magnétique a été développé : la MRAM (*Magnetic Random Access Memory*) où la JTM contient l'information. En plus d'être non volatile, la MRAM ont l'avantage d'avoir une vitesse élevée d'écriture (le temps de lecture et d'écriture est ~20 ns) et une endurance à l'écriture supérieure à 10<sup>15</sup> fois<sup>[KAT\_08]</sup>. Les deux principaux concurrents de la MRAM sont la DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) pour son intégrabilité élevée (cellule de 60 nm, Samsung) et la SRAM (*Static Random Access Memory*) pour sa vitesse d'accès. Toutefois, du



## Chapitre 1: Contexte et problématique

point de vue consommation électrique, la MRAM reste de loin la mémoire la moins gourmande (la DRAM nécessite d'être rafraîchie environ 20 fois par seconde).

La lecture de cette mémoire se fait en mesurant la résistance de la JTM. Une résistance basse (état parallèle) définit un bit « 1 » (le courant passe) et une résistance haute (état antiparallèle) définit un bit « 0 ». L'écriture se fait en appliquant un champ dans le cas le plus simple ou un champ assisté d'un courant dans le cas des TAS-RAM, ou plus simplement en appliquant un courant polarisé en spin dans le cas des STT-RAM. La mémoire MRAM étant constituée d'un réseau de JTM, jonction est couplée à un transistor d'adressage. Ainsi, trois générations de MRAM se sont succédées.

### 3.2.1. DESCRIPTION DES DIFFERENTES TECHNOLOGIES MRAM

#### - MRAM à écriture par champ magnétique

Dans la première génération de MRAM, l'écriture de la jonction est réalisée en faisant passer un courant dans la ligne de « bit » générant ainsi un champ magnétique dans l'axe facile de la jonction. Cependant, étant donné que toutes les cellules situées sur cette ligne sont exposées à ce champ, son amplitude est choisie de sorte à être en dessous du seuil d'écriture. Un deuxième pulse de courant est appliqué dans la ligne d'écriture orthogonale à la ligne de « bit ». Ainsi seule la jonction située au croisement des deux lignes voit un champ suffisamment important pour retourner son aimantation (cf. la Figure 8). Cette première génération de MRAM s'est révélée être couteuse en énergie (d'autant plus couteuse à mesure que l'on diminue la taille des dispositifs) et peu fiable puisque de nombreux problèmes d'écriture, de sélectivité et de rétention de l'information surviennent.

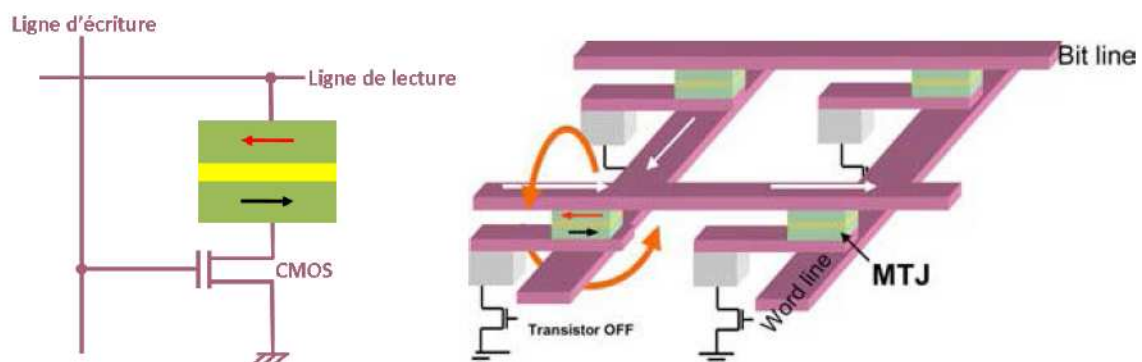


Figure 8 - Schéma de fonctionnement des MRAM. D'après [DIE\_10].

#### - TAS-RAM : MRAM assisté thermiquement

## Chapitre 1: Contexte et problématique

Dans la deuxième génération de MRAM, une seule ligne de courant est utilisée pour générer un champ magnétique. A cela il faut ajouter l'assistance thermique qui consiste à faire passer un courant dans la jonction afin de la chauffer par effet Joule. Le chauffage induit au passage de la barrière tunnel (l'élément de plus forte résistance) permet d'abaisser le champ magnétique de renversement, facilitant ainsi l'écriture.

Dans la technologie développée par Crocus Technology, la couche de stockage est une bicouche ferromagnétique/antiferromagnétique couplée par échange, avec une température critique  $T_b$  à laquelle le couplage d'échange disparaît.

### - STT-RAM à écriture par transfert de spin

Les phénomènes d'électronique de spin décrits jusqu'à présent sont des phénomènes de magnétorésistance. Il s'agit d'une variation de la résistance en fonction du champ magnétique appliqué. Ces phénomènes traduisent le fait que le moment magnétique d'un matériau ferromagnétique peut agir sur un courant en le polarisant en spin. L'effet réciproque existe également. En 1996, Slonczewski<sup>[SLO\_96]</sup> et Berger<sup>[BER\_96]</sup> prédisent qu'il est possible d'agir sur l'aimantation d'une nanostructure grâce à un courant polarisé. Cet effet est appelé « transfert de spin ».

Lorsque des électrons polarisés en spin sont injectés dans une nanostructure magnétique dont le moment magnétique fait un angle avec la direction de polarisation en spin des électrons, cette dernière se réoriente très rapidement parallèlement à l'aimantation locale dans le premier nanomètre suivant la pénétration des électrons dans la nanostructure. Afin de respecter la conservation du moment magnétique, cette réorientation se traduit par un couple magnétique agissant sur l'aimantation de la nanostructure comme l'illustre la Figure 9.

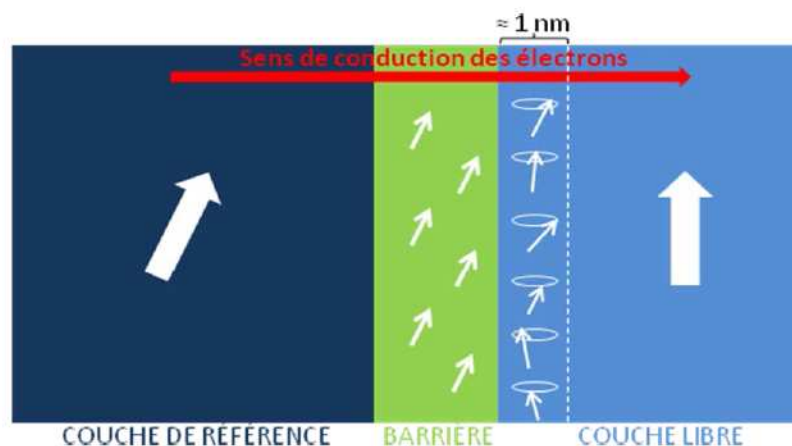


Figure 9 - Illustration du couple de transfert de spin dans une JTM. La couche de référence, dont le moment magnétique est supposé fixe, joue le rôle de polariseur de spin. Le spin des électrons provenant de la couche de référence et transmis dans la couche libre se réoriente selon la



## Chapitre 1: Contexte et problématique

direction du moment magnétique de la couche libre sur une épaisseur d'environ 1 nm. Cette réorientation génère un couple sur le moment magnétique de la couche libre, appelé couple de transfert de spin.

Ce couple de transfert de spin peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\vec{\Gamma} = a_j \vec{M} \times (\vec{P} \times \vec{M}) + b_j \vec{M} \times \vec{P}$$

où  $\vec{M}$  est l'aimantation de la couche libre,  $\vec{P}$ , le vecteur de polarisation de spin. Le premier terme de cette expression est généralement appelé *terme de couple de transfert de spin* ou *terme de Slonczewski* et le deuxième terme est appelé *terme de champ effectif*.

Grâce au couple de transfert de spin, il est possible de retourner le moment magnétique d'une couche ferromagnétique ou, en présence d'un champ extérieur appliqué, d'engendrer des oscillations entretenues de ce même moment magnétique. Cet effet a été observé expérimentalement deux ans après sa prédiction, par Tsoi *et al.* <sup>[TSO\_98]</sup> dans une structure de 100 nm<sup>2</sup>, composée de plusieurs couches de Co/Cu, en injectant un courant injecté de densité 10<sup>9</sup> A.cm<sup>-2</sup>.

### 3.2.2. CAHIER DES CHARGES

Afin de développer des MRAM à forte intégration, la stratégie adoptée par la plupart des entreprises (Hynix, Grandis, Samsung, Toshiba...) et laboratoires, consiste à utiliser la commutation de l'aimantation de la couche libre de la JTM par couple de transfert de spin tout en conservant un signal de MR élevé. Cet effet est particulièrement intéressant pour la commutation de la couche libre des JTM qui aujourd'hui se fait grâce à l'application d'un champ magnétique ce qui est encombrant et coûteux en énergie. Il serait ainsi possible de supprimer une voire deux lignes de génération du champ magnétique comme le montre la Figure 10.

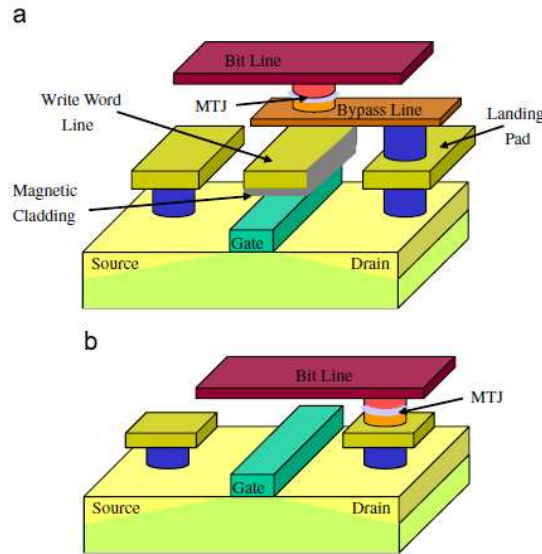


Figure 10 - Comparaison entre une MRAM à écriture par champ magnétique et une STT-MRAM. La ST-MRAM permet une architecture plus compacte. D'après [KAT\_08].

Cependant, afin de faire commuter l'aimantation d'une couche dans une nanostructure, la densité de courant critique doit atteindre  $10^7 \text{ A.cm}^{-2}$ , ce qui est critique pour les JTM, sujettes au claquage électrique. Pour diminuer le courant critique et éviter le claquage, une solution consiste à réduire le RA.

Actuellement de nombreuses compagnies travaillent sur les STT-RAM. Toshiba prévoit déjà la production massive de STT-RAM vers 2014-2015. Deux marchés sont visés par la STT-RAM : celui du mobile où la STT-RAM pourrait réduire de manière conséquente la puissance de veille, et celui des centres de données.

### 3.3. LES NANO OSCILLATEURS RF

#### 3.3.1. DESCRIPTION DES NANO OSCILLATEURS RF

Enfin une dernière classe de composants spintroniques vient d'apparaître : les nano-oscillateurs magnétiques radiofréquence<sup>[KIS\_03]</sup>. Dans les nanostructures magnétiques de type vanne de spin ou jonction tunnel, l'application d'un courant continu peut permettre, via l'effet de transfert de spin, de compenser l'amortissement naturel de l'aimantation et soutenir un régime dynamique d'oscillations entretenues. L'oscillation magnétique ainsi obtenue est alors convertie en signal électrique grâce aux effets magnéto-résistifs. Les avantages des STO par rapport aux technologies actuelles sont leur taille nanométrique et la

## Chapitre 1: Contexte et problématique

possibilité de faire varier leur fréquence d'émission grâce à l'intensité du courant appliqué ou l'amplitude du champ magnétique externe. Suivant la configuration, l'accordabilité en courant peut atteindre 100 %, c'est-à-dire que la fréquence peut varier de  $f_0$  à  $2f_0$  pour une fréquence de base de l'ordre du GHz. Pour résumer les oscillateurs magnétiques RF sont des générateurs AC présentant une grande agilité en fréquence, un faible encombrement, très utile dans le domaine de la télécom.

### 3.3.2. CAHIER DES CHARGES

Cependant, les oscillateurs à transfert de spin sont encore au stade de recherche et de nombreuses améliorations restent indispensables pour envisager une application technologique. Les principaux points bloquants sont l'amplitude du signal délivré, leur faible pureté spectrale et la nécessité d'appliquer un champ magnétique externe pour observer le régime d'oscillations auto-entretenues.

Selon Katine<sup>[KAT\_08]</sup>, une JTM opérant avec une densité de courant de  $10^6 \text{ A.cm}^{-2}$ , un RA de  $5 \text{ Ohm.}\mu\text{m}^2$  et une TMR de 100 % pourrait fournir une puissance de  $10^4 \times \text{Area}$  (W), soit  $0,5 \mu\text{W}$  pour une jonction de  $50 \times 100 \text{ nm}^2$ , puissance compatible avec les applications télécom.

Ces trois exemples illustrent la tendance suivie par la communauté scientifique et l'industrie pour avoir un ratio MR élevé ( $\geq 200 \%$ ) ainsi qu'un RA bas ( $\leq 1 \text{ Ohm.}\mu\text{m}^2$ ). Ces deux conditions sont notamment nécessaires pour l'utilisation de l'effet de couple de transfert de spin et l'émergence de nouveaux composants spintroniques.

## 4. VERS LA DIMINUTION DU RA : LES OXYDES A FAIBLE ENERGIE DE GAP

L'alumine ( $\text{AlOx}$ ), oxyde amorphe, fut la première barrière implémentée dans les JTM car il est relativement simple de le déposer en couches minces uniformes, et à présenter des valeurs de TMR importantes. En 2005, T. Miyazaki<sup>[MIY\_05]</sup> atteint 43 % de TMR à température ambiante dans des jonctions déposées à barrière  $\text{AlOx}$  par pulvérisation UHV (sous ultravide). Depuis, il est possible d'atteindre 70 % de TMR dans les jonctions à base d'alumine<sup>[MIZ\_06],[TSU\_02]</sup>. Suite à cela, Freescale démarre en 2006 sa production de MRAM (4 Mbit) à base de JTM à barrière alumine. Cependant l'alumine n'est pas adaptée pour les jonctions à bas RA. En effet, l'oxydation naturelle sur l'alumine (technique d'oxydation préférée pour les barrières ultra fines) entraîne une rugosité importante et la création de

## Chapitre 1: Contexte et problématique

*pinholes*, nuisible au transport<sup>[KIK\_01]</sup>. De plus, la bande interdite de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  étant importante, cela implique de réaliser des couches d'alumine très minces afin d'atteindre des bas RA, ce qui est nuisible aux propriétés électriques (tension de claquage) et de transport (TMR).

Aujourd'hui, les plus grandes valeurs de TMR sont observées dans des jonctions à barrière MgO cristallisé. Dix ans ont été nécessaires pour atteindre plus de 604 %<sup>[IKE\_08]</sup> de TMR (pour un RA d'environ  $1,5 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$ ) et descendre les valeurs de RA jusqu'à  $0,4 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$ <sup>[NAG\_06]</sup> (pour une TMR supérieure à 57 %) dans des jonctions à barrière MgO à température ambiante. Mais, bien que le MgO ait une bande interdite plus petite que celle de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aidant ainsi à réduire le RA tout en conservant une épaisseur de barrière raisonnable ( $\sim 1 \text{ nm}$ ), la différence n'est pas assez importante pour rattraper les RA des vannes de spin (structures GMR). Diminuer le RA tout en conservant un signal MR élevé implique de réduire l'épaisseur du MgO jusqu'à environ  $0,6 \text{ nm}$ . Or, avec les procédés d'oxydation conventionnels, il est difficile d'obtenir une barrière MgO d'une bonne cristallinité en dessous de  $1 \text{ nm}$ .

Le développement de barrière à très faible band gap est une des alternatives possibles au problème de réduction de taille et de RA. Dans un modèle électron libre, la dépendance du produit RA d'une jonction tunnel est exponentielle en fonction de l'épaisseur,  $e$ , et la hauteur de barrière,  $\phi$ , qui correspond à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et la bande de conduction de la barrière tunnel<sup>[SIM\_63]</sup>. Dans le modèle de Simmons, le RA est donné par :

Équation 1

$$RA \propto \exp\left(\frac{4\pi e \sqrt{2m^*} \cdot \sqrt{\phi}}{h}\right)$$

où  $m^*$  est la masse effective de l'électron et  $h$ , la constante de Planck.

Ainsi, de nombreux matériaux à faible band gap ont été étudiés comme barrière tunnel et ont suscité et/ou suscite aujourd'hui de l'intérêt parmi lesquels :  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}$  et plus récemment le  $\text{NaCl}$ .

En 1996, Platt *et al.*<sup>[PLA\_96], [SAN\_97], [PLA\_97]</sup> identifient l'oxyde d'hafnium ( $\text{HfO}_2$ ) comme un candidat intéressant pour les barrières tunnel. Leur choix est motivé par la grande enthalpie de formation de l'oxyde d'hafnium. En effet, il présente une enthalpie de  $-269 \text{ kcal/mole}$  d'hafnium alors que l'alumine et l'oxyde de magnésium présente respectivement une enthalpie de  $-202$  et  $-108,7 \text{ kcal/mole}$ . Cette valeur d'enthalpie élevée assure un oxyde stœchiométrique et stable thermodynamiquement. Ils déposent alors par pulvérisation DC magnétron des jonctions composées de  $\text{Fe}(50) / \text{HfO}_2(10) / \text{Co}(50)$  (en nm). Le dépôt de  $\text{HfO}_2$  est réalisé à partir de la pulvérisation d'une cible métallique de Hf sous atmosphère d'argon et d'oxygène. Ils atteignent 31 % de TMR à 30K et observent expérimentalement une bande

## Chapitre 1: Contexte et problématique

interdite de 5,6 eV ce qui est plus petit que ce qui est reporté dans la littérature mais également plus petit que celle du MgO (de 7,4 eV). Des études complémentaires révèlent que l'oxyde d'hafnium est amorphe<sup>[SMI\_98]</sup> (cf. Figure 11).

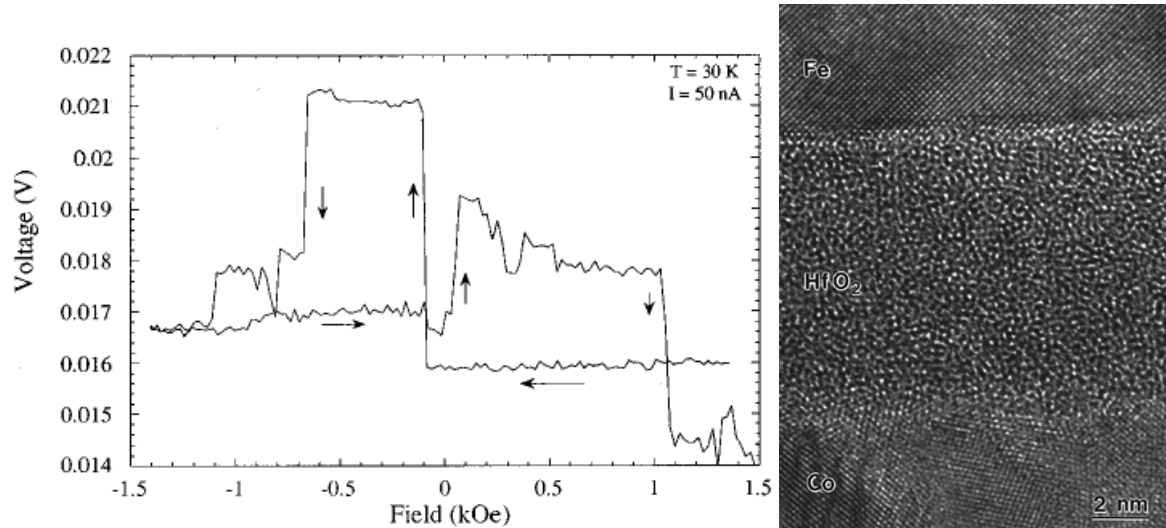


Figure 11 - A gauche,  $V(H)$  à 30K d'une jonction composée de Fe(50) / HfO<sub>2</sub>(10) / Co(50) (en nm) déposée par pulvérisation magnétron DC réactive. A droite, image HRTEM de cette jonction. D'après [SMI\_98].

Wang et al.<sup>[WAN\_01]</sup> quant à eux, se penchent sur l'oxyde de zirconium dans des jonctions NiFe(7) / Mn<sub>83</sub>Ir<sub>17</sub>(8) / Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>(3) / ZrO<sub>x</sub> / Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>(3) / NiFe(4) (en nm), ZrO<sub>x</sub>, déposé par pulvérisation magnétron à partir d'une cible métallique de Zr oxydée ensuite dans un plasma RF d'oxygène. Ils atteignent un maximum de TMR de 20 % pour un RA de 24 kOhm.μm<sup>2</sup> après un recuit à 260°C et calculent à partir des mesures électriques une hauteur de barrière effective de 1,6 eV. La cristallisation de la barrière est difficile à établir à partir des images TEM mais la barrière apparaît clairement très rugueuse. Ils proposent alors de combiner l'alumine pour ses propriétés lissantes au ZrO<sub>x</sub> et atteignent 15,2 % de TMR et 6 Ohm.μm<sup>2</sup> de RA dans des jonctions à barrière mixtes ZrAlO<sub>x</sub>.

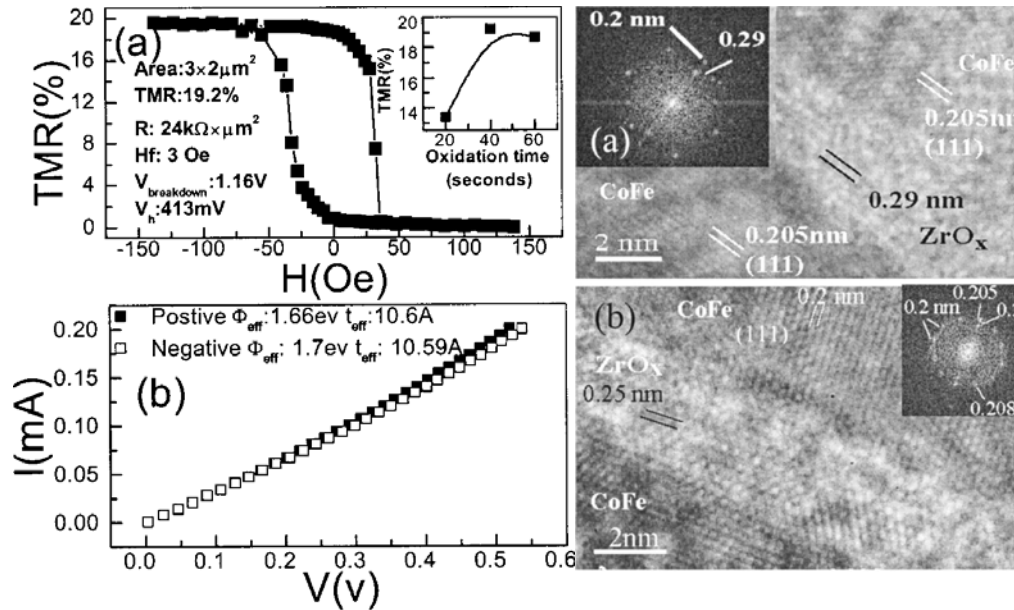


Figure 12 – A gauche, TMR(H) et I(V) de la jonction NiFe(7) / Mn<sub>83</sub>Ir<sub>17</sub>(8) / Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>(3) / ZrO<sub>x</sub> / Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>(3) / NiFe(4) (en nm) recuite à 260°C. A droite, images HRTEM de cette même jonction.  
D'après [WAN\_01].

En 2003, Bibes *et al.* [BIB\_03] s'intéressent à l'oxyde de titane, TiO<sub>2</sub>, et montrent la possibilité de l'utiliser comme barrière tunnel. Ils déposent pour cela des jonctions LSMO/TiO<sub>2</sub>/LSMO et LSMO/TiO<sub>2</sub>/Co, par ablation laser, à l'exception du Co, déposé par pulvérisation RF, et obtiennent à 4K pour la première structure une TMR de 167 % pour un RA d'environ 200 à 400 kOhm.μm<sup>2</sup> et une TMR de -3 % pour un RA d'environ 1 à 2 kOhm.μm<sup>2</sup> pour la deuxième structure, ce qui est moins que pour le STO [BOW\_03]. Les jonctions sont cependant stables en fonction de la température et de la tension appliquée, et donc plus robustes que celles à base de STO.

Kobayashi [KOB\_06] s'y intéresse également quelques années plus tard et réalise des jonctions à barrière TiO<sub>x</sub> amorphe, la barrière étant déposée par pulvérisation magnétron DC à partir d'une cible métallique de Ti puis oxydée par voie radicalaire. Il montre la possibilité d'obtenir un RA inférieure à 2 Ohm.μm<sup>2</sup> pour une TMR inférieure à 10 %. En 2004, grâce aux progrès effectués, Seagate équipe ses têtes de disques durs de JTM à barrière TiO<sub>2</sub> (Momentum II, 120 GB, 2,5" drive).

## Chapitre 1: Contexte et problématique

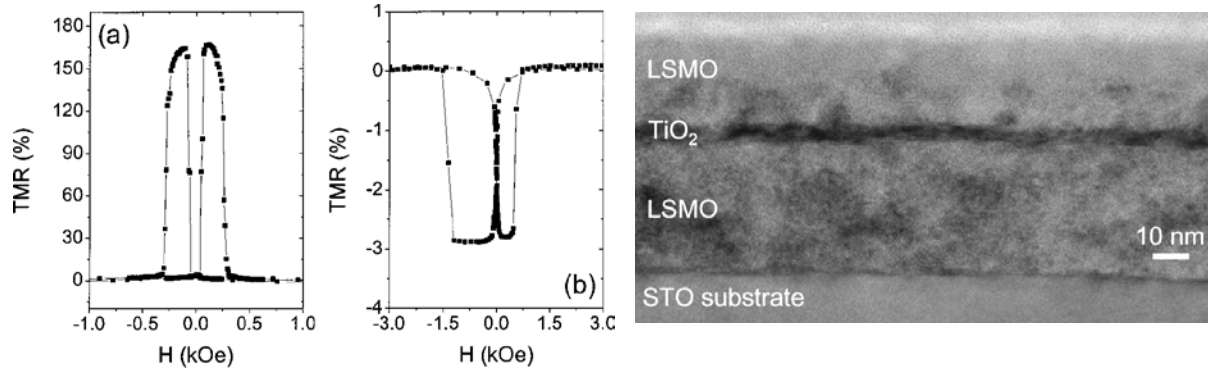


Figure 13 – A gauche, MR en fonction du champ appliqué à 4K pour les jonctions (a) LSMO/TiO<sub>2</sub>/LSMO et (b) LSMO/TiO<sub>2</sub>/Co. A droite, coupe TEM d'une jonction LSMO/TiO<sub>2</sub>/LSMO. D'après [BIB\_03].

Récemment, un matériau a particulièrement attiré l'attention suite à des calculs théoriques prédisant des propriétés de transport intéressantes, similaires à celles du MgO<sup>[BUT\_01]</sup>. Il s'agit du chlorure de sodium, NaCl (001), qui présente la même structure cristallographique que le MgO. Les calculs théoriques<sup>[VLA\_10]</sup> prévoient plus de 1400 % de TMR dans des jonctions Fe (001) / NaCl (001) 8 monocouches / Fe (001) (cf. Figure 14, à gauche) et des résultats préliminaires<sup>[NAK\_07]</sup> ont conduit à une TMR d'environ 3 % pour un RA de 256 Ohm.μm<sup>2</sup> à température ambiante dans des jonctions Fe / NaCl / Fe déposées par évaporation par faisceau d'électron sous ultra vide (cf. Figure 14, à droite). Un brevet<sup>[ZHA\_09]</sup> a déjà vu le jour sur les JTM à barrière NaCl.

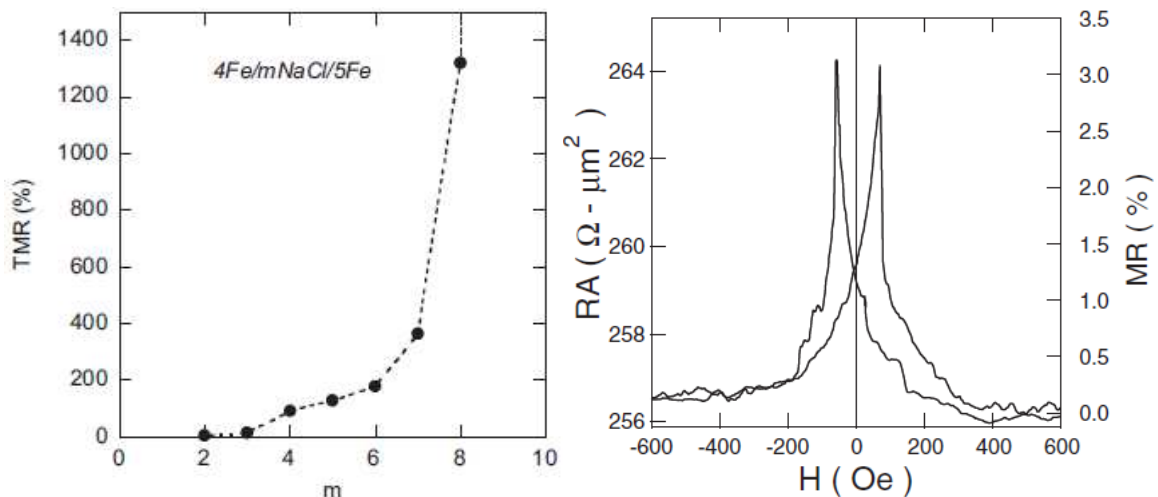


Figure 14 – A gauche, calcul de la TMR en fonction de m, le nombre de monocouches de NaCl dans une jonction Fe (001) / NaCl (001) m / Fe (001). A droite, RA et TMR en fonction du champ appliqué à température ambiante d'une jonction Fe / NaCl / Fe. D'après [NAK\_07] et [ZHA\_09].



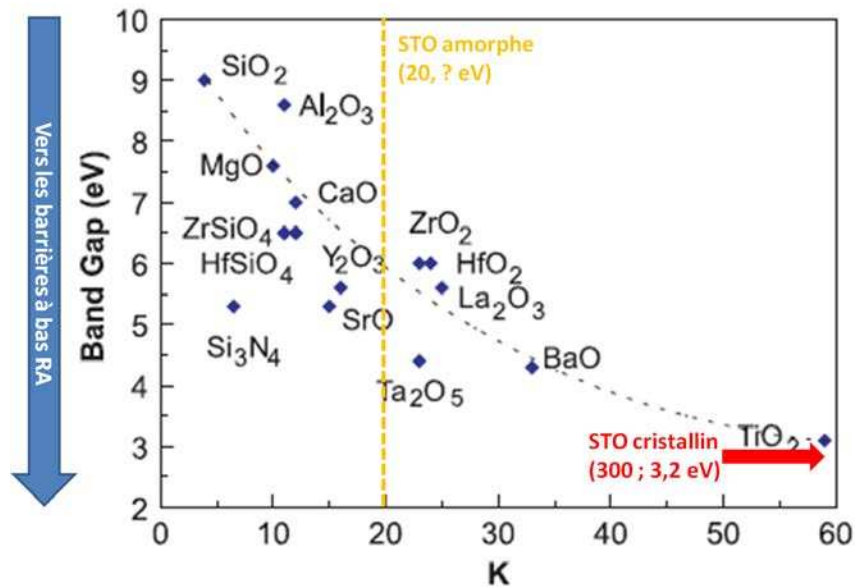


Figure 15 - Constante diélectrique statique en fonction de l'énergie de bande interdite des oxydes (amorphes) potentiels pour les barrières tunnel à température ambiante. D'après [ROB\_04]. Le STO amorphe dont la hauteur de barrière n'est pas connue est matérialisé par un trait en pointillé à un K de 20. Le STO cristallin est situé en dehors de l'échelle de ce graphe.

La Figure 15<sup>[ROB\_04]</sup> répertorie les oxydes de l'état de l'art des applications CMOS en fonction de leur bande interdite. ZrO, HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y sont situés et nous y avons ajouté les résultats obtenus par Velev<sup>[VEL\_05]</sup> et Guilan<sup>[GUI\_05]</sup> pour le STO cristallin, détaillés plus tard dans le Chapitre 2. Sur le critère d'un band gap plus faible que MgO, nous notons que STO, TaO et TiO ressortent comme les candidats les plus intéressants pour la barrière tunnel des jonctions tunnel destinées aux bas RA. Notons également que la constante diélectrique du STO peut atteindre des valeurs très élevées (300) dans l'état cristallisé pérovskite.

Toutefois, ce choix doit être complété par un critère sur la structure de bande de la barrière car celle-ci influe grandement sur les propriétés de transport dépendant du spin.

L'objectif de cette thèse est donc de développer une barrière tunnel en STO (amorphe et/ou cristallin) répondant à la problématique de la réduction du RA et de la taille des dispositifs. Les raisons de ce choix seront détaillées dans le Chapitre 2.



BIBLIOGRAPHIE

- [BAI\_88] M.N. Baibich *et al.*, Physical Review Letters 61, 2472 (1988)
- [DIE\_91] B. Dieny *et al.*, Physical Review B 43, 1297 (1991)
- [MOO\_95] J. Moodera *et al.*, Physical Review Letters 74, 3273 (1995)
- [MOT\_36] N.F. Mott, Proceeding of Research Society 153, 699 (1936)
- [JUL\_75] M. Jullière *et al.*, Physics Letters A, 54, 225 (1975)
- [SLO\_89] J.C. Slonczewski, Physical Review B 39, 10, 6995 (1989)
- [TER\_99] J.M. De Teresa *et al.*, Physical Review Letters 82, 4288 (1999), Science 286, 507 (1999)
- [TSY\_07] E.Y. Tsymbal *et al.*, Progress in Materials Science 52, 401 (2007)
- [IKE\_07] S. Ikeda *et al.*, IEEE Transaction on Electronic Devices 54, 991 (2007)
- [TAK\_10] M. Takagishi *et al.*, IEEE Transactions on Magnetism 46, 6 (2010)
- [ZHU\_06] J.-G. Zhu et C. Park, Materials Today 9, 11 (2006)
- [KAT\_08] J.A. Katine, E.E. Fullerton, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320, 1217-1226 (2008)
- [DIE\_10] B. Dieny *et al.*, International Journal of Nanotechnology 7, n°4 à 8 (2010)
- [SLO\_96] J.C. Slonczewski, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 159 (1996)
- [BER\_96] L. Berger, Physical Review B 54, 9353 (1996)
- [TSO\_98] M. Tsoi, Physical Review Letters 80, p.428 (1998)
- [KAT\_08] J.A. Katine et E.E. Fullerton, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320, p. 1217-1226 (2008)
- [MIY\_05] T. Miyazaki *et al.*, Applied Physics Letters 86, 10, 102506 (2005)
- [MIZ\_06] M. Mizuguchi *et al.*, Journal of Applied Physics 99, 08T309 (2006)
- [TSU\_02] M. Tsunoda *et al.*, Applied Physics Letters 80, 17, 3135-3137 (2002)
- [KIK\_01] H. Kikuchi *et al.*, Fujitsu Scientific and Technical Journal 37, 183 (2001)
- [KIS\_03] S. I. Kiselev and J. C. Sankey *et al.*, Nature 425, 380-383 (2003)

[IKE\_06] S. Ikeda *et al.*, Applied Physics Letters 93, 082508 (2008)

[NAG\_06] Y. Nagamine *et al.*, Applied Physics Letters 89, 162507 (2006)

#### BARRIERES ALTERNATIVES

[SIM\_63] J.G. Simmons, Journal of Applied Physics 34, 6, 1793-1803 (1963)

J.G. Simmons, Journal of Applied Physics 34, 9, 2581-2590 (1963)

[PLA\_96] C.L. Platt, B. Dieny, A. E. Berkowitz, Applied Physics Letters 69, 15 (1996)

[SAN\_97] S. Sankar, B. Dieny, A. E. Berkowitz, Journal of Applied Physics 81, 8, 5512 (1997)

[PLA\_97] C.L. Platt, B. Dieny, A. E. Berkowitz, Journal of Applied Physics 81, 8, 5523 (1997)

[SMI\_98] D.J. Smith *et al.*, Journal of Applied Physics 83, 10 (1998)

[WAN\_01] J. Wang *et al.*, Applied Physics Letters 79, 26 (2001)

[BIB\_03] M. Bibes *et al.*, Applied Physics Letters 82, 3269 (2003)

[BOW\_03] M. Bowen *et al.*, Applied Physics Letters 82, 233 (2003)

[KOB\_06] K. Kobayashi et H. Akimoto, Fujitsu Scientific and Technical Journal 42, 139 (2006)

[VLA\_10] P. Vlaic, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322, p. 1438-1442 (2010)

[NAK\_07] M. Nakazumi *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics 46, 10A, p6618-6620 (2007)

[ZHA\_09] Y. Wang, X. Han, X. Zhang, CN101393963, « *Single crystalline NaCl barrier magnetic tunnel junction and use therefore* » (2009)

[ROB\_04] J. Roberston, European Physical Journal of Applied Physics 28, 265–291 (2004)

[VEL\_05] J.P. Velez *et al.*, Physical Review Letters 95, 216601 (2005)

[GUI\_05] J. Guilan, « Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> déposées par pulvérisation par faisceau d'ions », 261 p., Th. : Microélectronique, Grenoble, n° 00141132 (2005)



## CHAPITRE 2: ETAT DE L'ART SUR LES BARRIERES TUNNEL

Ce chapitre présente l'état de l'art du MgO et du SrTiO<sub>3</sub>.

L'essentiel des calculs théoriques et des résultats expérimentaux sur le MgO y est présenté. Il permet de comprendre l'origine des valeurs de TMR élevées, l'effet tunnel cohérent, et de dégager les facteurs importants influençant le transport tunnel dans les JTM à barrière MgO et plus généralement, dans les JTM à barrière cristalline. Un raisonnement similaire est appliqué au STO afin de mettre en avant les raisons principales du choix du STO.

Dans un premier temps, des généralités sur le STO dans l'industrie nous amènent à parler de l'intérêt du STO déposé par IBS. Des calculs théoriques démontrant le potentiel du STO en tant que barrière tunnel et analysant le transport sont présentés. Puis, les principaux résultats expérimentaux obtenus par épitaxie et par pulvérisation standard sur le STO sont détaillés.

### SOMMAIRE

---

1. BREF ETAT DE L'ART SUR LE MGO .....	38
1.1. <i>Prédictions théoriques avec MgO : l'effet tunnel cohérent</i> .....	39
1.2. <i>Jonctions CoFeB/MgO/CoFeB par pulvérisation cathodique</i> .....	44
1.3. <i>Jonctions CoFeB/MgO/CoFeB par pulvérisation ionique</i> .....	48
2. ETAT DE L'ART SUR LE SrTiO <sub>3</sub> .....	49
2.1. <i>Généralités et Capacités MIM</i> .....	49
2.2. <i>Prédictions théoriques sur le SrTiO<sub>3</sub></i> .....	53
2.2.1. <i>Structure atomique et électronique de la jonction Co/STO/Co</i> .....	53
2.2.2. <i>Conductance dans la zone de Brillouin et Magnétorésistance tunnel</i> .....	58
2.2.3. <i>Couplage d'échange indirect à travers le SrTiO<sub>3</sub></i> .....	62
2.3. <i>Transport dans le SrTiO<sub>3</sub> épitaxié</i> .....	65
2.4. <i>Transport dans le SrTiO<sub>3</sub> amorphe</i> .....	68
BIBLIOGRAPHIE .....	71

## 1. BREF ETAT DE L'ART SUR LE MgO

La principale différence entre l'alumine et l'oxyde de magnésium est leur état cristallographique. L'alumine est amorphe alors que l'oxyde de magnésium est cristallin. Cette différence est fondamentale et permet de considérer la jonction à barrière MgO cristallin dans son ensemble avec la continuité de la fonction d'onde électronique. Pour décrire les propriétés de transport électronique d'un matériau cristallin, il faut alors distinguer différents types d'électrons définis par la symétrie de leur fonction d'onde. Pour un atome isolé, on parle ainsi d'électron s, p, d, f... Dans un matériau massif, il apparaît une hybridation des fonctions d'onde qui confère de nouvelles symétries aux fonctions d'ondes électroniques.

Dans les barrières amorphes, notamment dans l'alumine, les états de Bloch de différentes symétries présents dans les électrodes ferromagnétiques se mélangent, résultant en un transport incohérent. A l'inverse, dans les barrières cristallines telles que le MgO bcc (001), ces symétries sont conservées, comme le schématise la Figure 17. La nature et la symétrie des états propagés dans les électrodes ainsi que les états évanescents dans la barrière doivent être considérés afin de déterminer la conductance tunnel. Par ailleurs, il peut exister des états dans la barrière ainsi qu'aux interfaces pouvant interférer avec l'onde évanescence et influencer fortement la conductance tunnel.

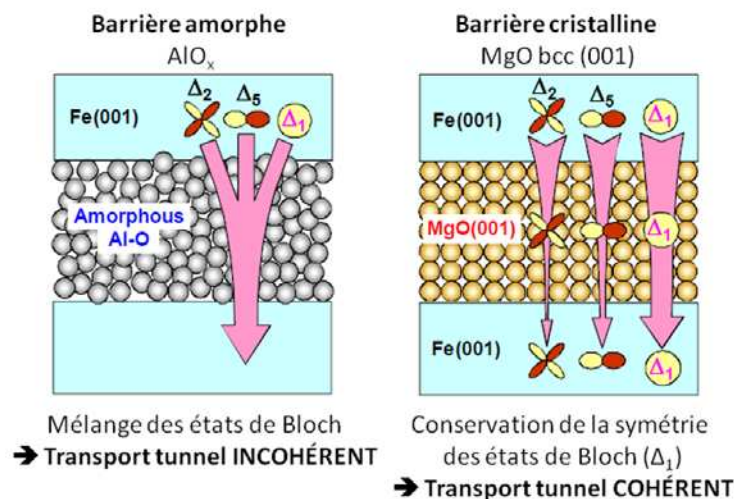


Figure 16 – Transport dans les barrières amorphes et cristallines. D'après [YUA\_08].

Suite aux travaux de Butler *et al.* [BUT\_01] sur les JTM à barrière MgO, prédisant un transport tunnel pouvant atteindre 1000 %, les efforts se sont concentrés quasi-exclusivement sur l'oxyde de magnésium comme barrière tunnel délaissant l'alumine.

### 1.1. PREDICTIONS THEORIQUES AVEC MgO : L'EFFET TUNNEL COHERENT

En 2001, Butler *et al.* calculent les propriétés électroniques et magnétiques des jonctions épitaxiées Fe bcc (001)/MgO/Fe bcc (001). Pour cela, ils se basent sur un modèle physique de l'interface Fe (001)/MgO qu'ils déterminent comme étant les atomes de fer situés au dessus des atomes d'oxygène (cf. Figure 17). Dans ce modèle, la maille du fer est en équilibre à l'interface (le paramètre de maille étant de 2,866 Å) alors que celle du MgO est comprimée dans le plan.

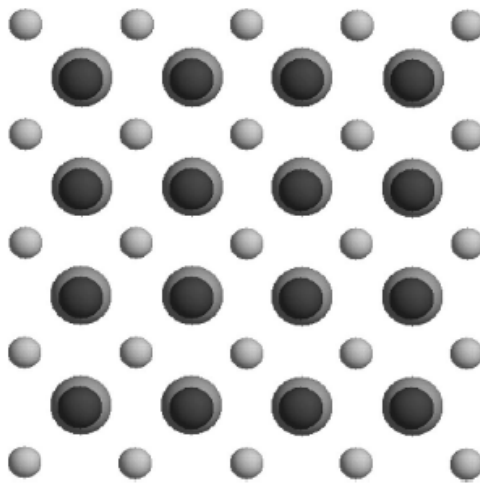


Figure 17 –Schéma de l'interface entre le Fe (001) et le MgO. Les atomes les plus gros représentent les atomes de Fer, les plus foncés, ceux d'oxygène et les plus petits, ceux de magnésium. D'après [BUT\_01].

A partir du modèle physique de l'interface, les densités d'états électroniques des matériaux ont été calculées. Pour rappel, la densité d'états électroniques quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

La densité d'état du fer à l'interface est différente de celle du fer massif et présente une densité des états majoritaires réduite au niveau Fermi. A l'inverse, la densité des états minoritaires à l'interface est augmentée au niveau de Fermi et présente un maximum situé juste au-dessus du niveau de Fermi (cf. Figure 18). Cette tendance a été observée pour la plupart des interfaces Fe (001)/isolant ou semi-conducteur. La densité d'états du MgO au voisinage du niveau de Fermi présente, quant à elle, une large bande interdite théorique de 5,5 eV. Expérimentalement, on observera des valeurs plus élevées jusqu'à 7,8 eV. Butler observe également un « écho » du pic situé au niveau de Fermi de la densité des états

## Chapitre 2: Etat de l'art sur les barrières tunnel

minoritaires du Fer dans celle du MgO qu'il interprète comme un effet d'interface (à  $\sim 3,3$  Hartree).

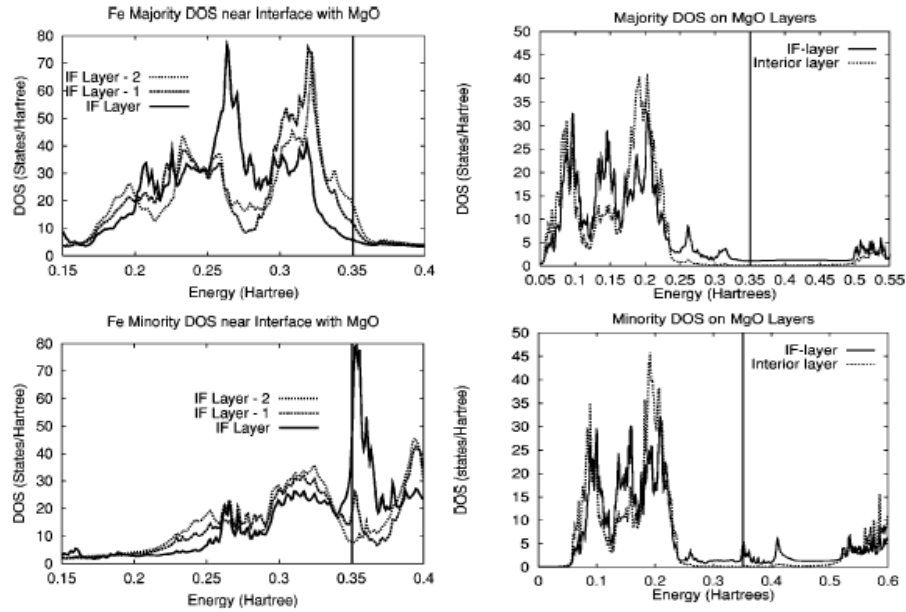


Figure 18- Densité des états majoritaires et minoritaires : à gauche, de chaque couche atomique de Fe (001) proche de l'interface avec le MgO – à droite de chaque couche atomique de MgO proche de l'interface avec le Fe (001). Un hartree vaut 27,2 eV. D'après [BUT\_01].

## Chapitre 2: Etat de l'art sur les barrières tunnel

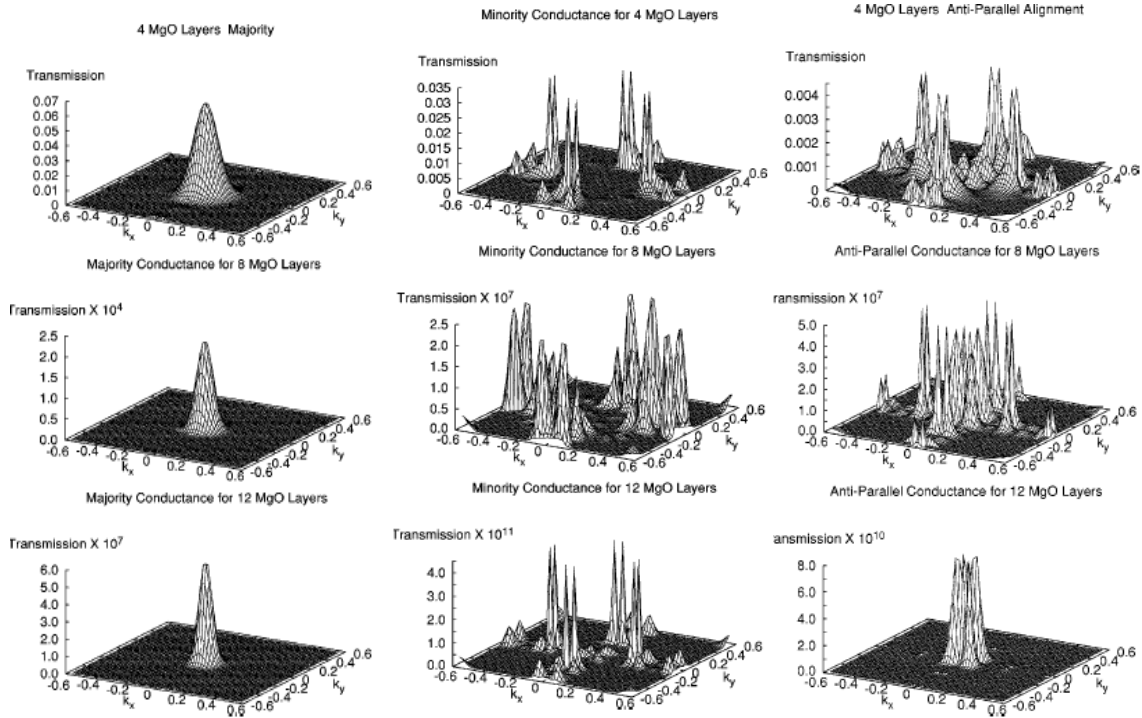


Figure 19 – De gauche à droite, conductance des états majoritaires, minoritaires et dans le cas d'un alignement antiparallèle des moments magnétiques, pour 4, 8 et 12 monocouches de MgO. Les  $k_x$  et  $k_y$  sont exprimés en inverse du rayon de Bohr. D'après [BUT\_01].

A partir de ces propriétés électroniques et magnétiques, la conductance et la magnétorésistance tunnel dans les jonctions épitaxiées Fe bcc (001)/MgO/Fe bcc (001) ont été prédites.

La Figure 19 présente la conductance des états majoritaires, minoritaires et dans le cas d'un alignement antiparallèle des moments dans 4, 8 et 12 monocouches de MgO en fonction du  $k_{||}$  (composante du vecteur d'onde parallèle à l'interface, projeté selon l'axe x et y). La conductance des états majoritaires (cf. Figure 19, à gauche) forme une parabole autour du point  $\Gamma$  ( $k_x = k_y = 0$ , dans la direction du transport). A mesure que l'on augmente l'épaisseur de la barrière, cette parabole s'étrécit et se concentre au point  $\Gamma$ .

Afin de comprendre cette conductance, Butler calcule la densité d'états (complexe dans le MgO) dans la direction z pour les  $k_{||} = 0$  associés aux états de Bloch du Fe pour 8 monocouches de MgO (cf. Figure 20).



## Chapitre 2: Etat de l'art sur les barrières tunnel

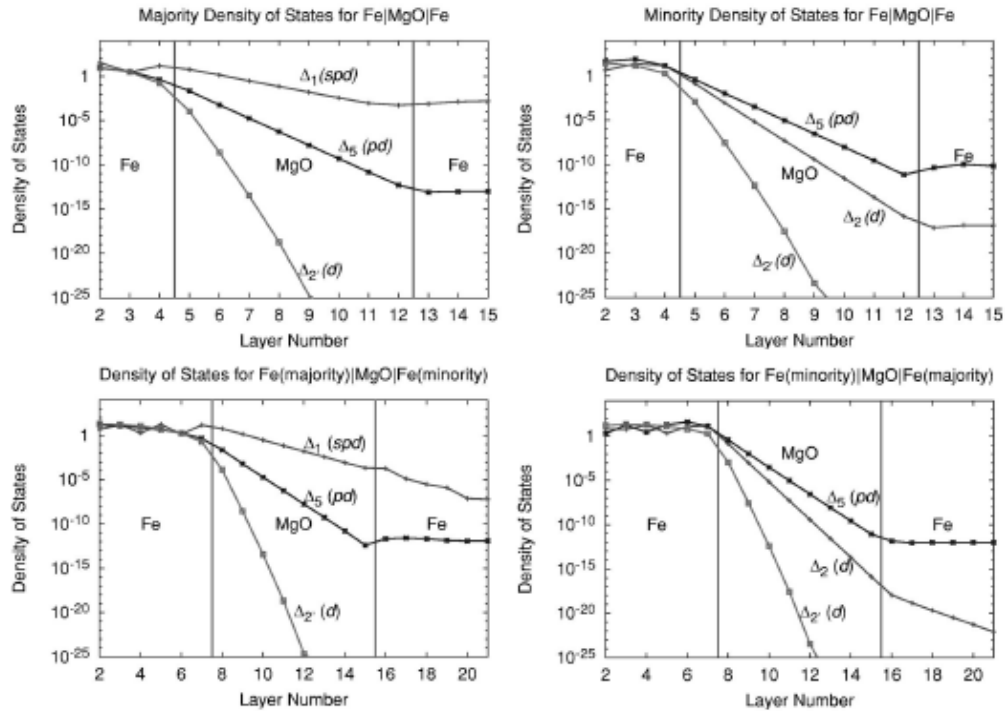


Figure 20 - Densité d'états à l'énergie de Fermi au point  $\Gamma$  dans une jonction Fe (001) / MgO 8 monocouches / Fe (001), dans les cas majoritaires (en haut, à gauche), minoritaires (en haut, à droite) et dans le cas d'un alignement antiparallèle des électrodes (en bas). D'après [BUT\_01].

Au point  $\Gamma$ , les états de Bloch majoritaires du Fe sont formés par les états  $\Delta_1$ ,  $\Delta_5$  dégénérés et  $\Delta_2'$ . Les minoritaires sont formés par les états  $\Delta_5$  dégénérés,  $\Delta_2$  et  $\Delta_2'$ . Pour la symétrie  $\Delta_1$ , le fer est donc un demi-métal, avec une polarisation en spin de 100 %. D'autres alliages bcc à base de Fe et de Co ont également à l'énergie de Fermi une bande  $\Delta_1$  complètement polarisée en spin.

Le taux d'atténuation dans la barrière dépend de la symétrie des états concernés et de leur couplage à la structure de bande complexe de la barrière. Dans le cas des états majoritaires, les états  $\Delta_1$  décroissent le moins vite dans le MgO, suivis par les états  $\Delta_5$ . Dans une configuration parallèle des moments magnétiques des électrodes, on a donc une conduction importante essentiellement due aux électrons de spin majoritaire de symétrie  $\Delta_1$  alors que pour un état antiparallèle, seuls les états  $\Delta_5$  qui ont un taux de transmission bien inférieur peuvent participer à la conduction.

La conductance des états minoritaires (cf. Figure 19, au milieu) est complètement différente de celle des états majoritaires. La topologie de la conductance provient de l'interaction entre les états résonnants d'interface et la symétrie des états minoritaires de Bloch du fer, comme le montre la Figure 21 de gauche. A mesure que l'épaisseur de MgO augmente, la contribution des états minoritaires diminue, ce qui conforte l'idée d'effets d'interface. Les états résonnants d'interface sont importants puisqu'ils peuvent engendrer des fonctions

## Chapitre 2: Etat de l'art sur les barrières tunnel

d'onde de forte amplitude mais étant donné que la transmission est faible pour les valeurs de  $k_{||}$  concernées (cf. Figure 21 de droite), la conduction n'est pas dominée par les états minoritaires.

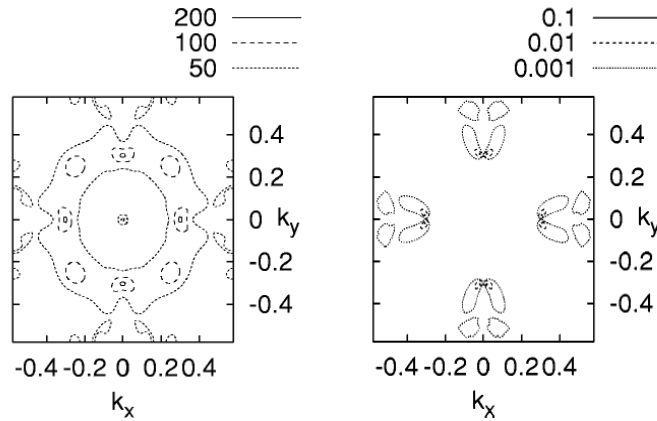


Figure 21 - Densité des états minoritaires de la couche de Fer située à l'interface avec le MgO (à gauche) et transmission des états minoritaires pour 4 monocouches de MgO (à droite). Les  $k_x$  et  $k_y$  sont exprimés en inverse du rayon de Bohr. D'après [BUT\_01].

Quant à la conduction dans le cas où les moments magnétiques des électrodes sont alignés antiparallèlement (cf. Figure 19, à droite), elle est la combinaison des caractéristiques observées pour les états majoritaires et minoritaires.

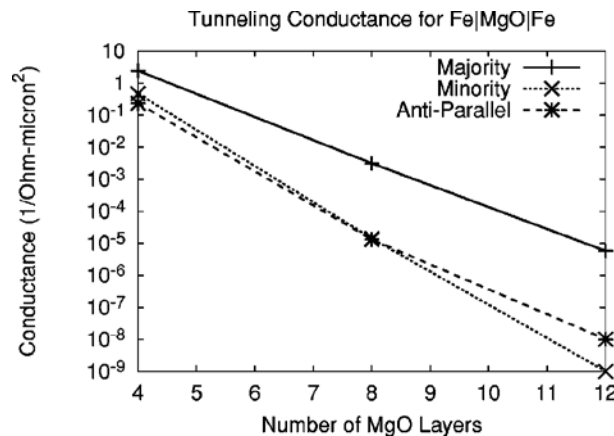


Figure 22 - Conductance en fonction du nombre de monocouches de MgO. D'après [BUT\_01].

Ainsi, Butler<sup>[BUT\_01]</sup> prédit en 2001 une TMR de plus de 1000 % dans les jonctions Fe(001)/MgO cristallin/Fe(001), dû à un transport tunnel cohérent. Ces valeurs importantes de TMR sont attribuées à la bande complexe du MgO qui, pour des épaisseurs suffisantes,

transmet efficacement les états de symétrie  $\Delta_1$  et à la symétrie des états de Bloch du Fe dont les états de symétrie  $\Delta_1$  sont 100 % polarisés.

## 1.2. JONCTIONS CoFeB/MgO/CoFeB PAR PULVERISATION CATHODIQUE

Les premiers résultats expérimentaux de magnétorésistance géante dans des structures Fe/MgO/Fe sont obtenus simultanément en 2004 par Yuasa<sup>[YUA\_04]</sup> par épitaxie moléculaire et par Parkin<sup>[PAR\_04]</sup> par pulvérisation réactive assistée par magnétron d'une cible métallique de Mg dans un mélange d'argon et d'oxygène. La TMR atteint alors 200 % à température ambiante ( $T_{amb}$  °C) dans des structures Fe/MgO/Fe alors qu'elle peine à atteindre les 80 %<sup>[WAN\_04],[WEI\_07]</sup> dans les jonctions à base d'alumine.

Par la suite, Djayaprawira *et al.*<sup>[DJA\_05]</sup> obtiennent une TMR de 230 % de TMR à  $T_{amb}$  °C dans des jonctions CoFeB/MgO/CoFeB partiellement cristallisées, déposées par pulvérisation magnétron et recuites à 360 °C alors que des jonctions CoFe/MgO/CoFe ne présentent que 62 % de TMR à  $T_{amb}$  °C. Dans ces jonctions, ils observent que le CoFeB est amorphe brut de dépôt et que le MgO déposé sur ce dernier présente une texture cristalline (001) marquée alors qu'il reste non texturé sur CoFe. Après un recuit à 360 °C, l'électrode de CoFeB cristallise partiellement par épitaxie solide en cubique centré (bcc) (001) à partir de l'interface avec le MgO bcc (001) (cf. Figure 23). Ce résultat est très important car il est la première démonstration d'une JTM à haute TMR déposée sur un antiferromagnétique synthétique (SAF) standard à base d'alliages de manganèse (NiMn, PtMn, IrMn), couramment utilisé dans les têtes de lecture TMR ou MRAM. Cependant, le RA obtenu pour ces structures est de 420 Ohm.μm<sup>2</sup>, ce qui est trop élevé pour les applications telles que les têtes de lecture.

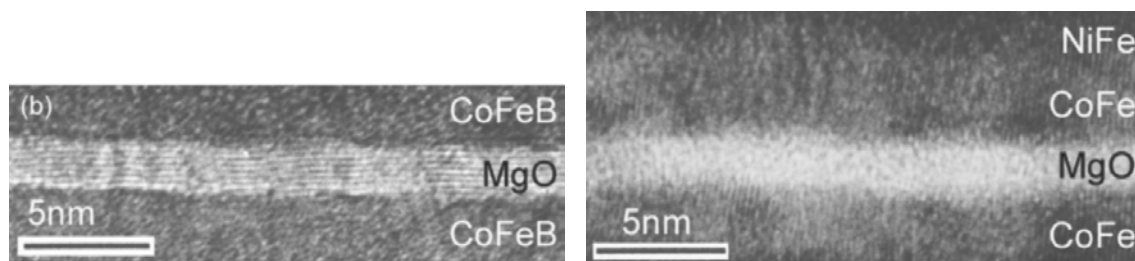


Figure 23 – Images HRTEM de jonctions composées de: à gauche, Buffer / PtMn(12) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / **CoFeB(3)** / MgO(1,8) / CoFeB(3) / Capping et à droite, Buffer / PtMn(12) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / **CoFe(2,5)** / MgO(1,8) / CoFe(1,5) / NiFe(3) / Capping (en nm). D'après [DJA\_05].

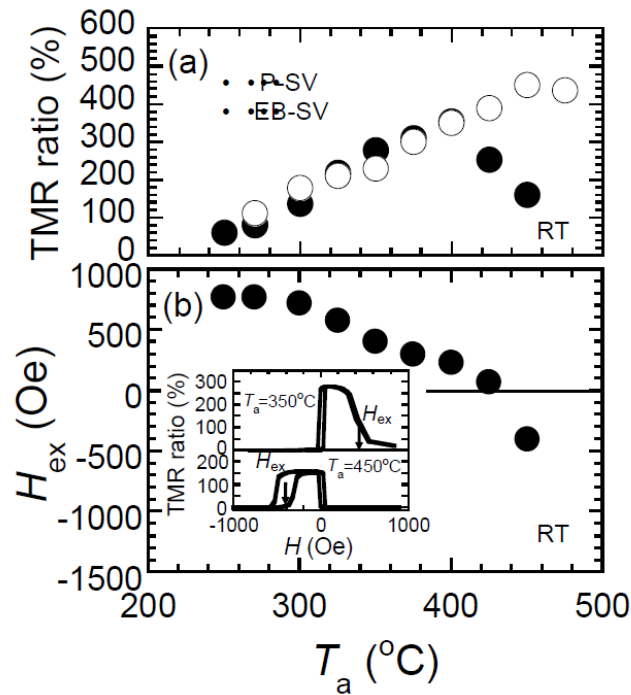


Figure 24 – (a) TMR en fonction de la température de recuit ( $T_a$ ) pour les jonctions de type P-SV (cercles vides) et les jonctions de type EB-SV (cercles pleins). (b) Champ d'échange en fonction de la température de recuit. Les insertions montrent les courbes MR( $H$ ) d'une jonction type EB-SV recuite à 350°C (haut) et recuite à 450°C (bas). D'après [HAY\_06].

Afin d'améliorer la cristallisation du CoFeB, Hayakawa *et al.* [HAY\_06] réalisent une étude en température de deux types de structures avec (EB-SV) et sans manganèse (P-SV). Après un recuit à 450°C, ils obtiennent 450 % de TMR dans les jonctions sans Mn contre 160 % dans les jonctions avec Mn. Ils mettent ainsi en évidence une température critique de recuit voisine de 400°C, (cf. Figure 24). La chute de TMR observée avec l'augmentation de la température de recuit est attribuée à la dégradation des interfaces et à la diffusion de certaines espèces, notamment du Mn contenu dans l'AF qui diffuse vers les électrodes de CoFeB et le MgO détruisant alors leurs réseaux cristallins, ou le Ru contenu dans le SAF.

Dans l'optique de les intégrer aux têtes de lectures, Tsunekawa *et al.* [TSU\_05] s'intéressent à la TMR et à la réduction du RA dans les structures CoFeB/MgO/CoFeB déposées par pulvérisation réactive assistée par magnétron dans un mélange d'argon et d'oxygène d'une cible métallique de Mg. Pour cela, ils réalisent une couche métallique de magnésium non oxydée (déposée sous atmosphère) au dessus de l'électrode inférieure de CoFeB amorphe afin de prévenir l'oxydation de cette dernière lors de l'oxydation réactive de la barrière. Pour une épaisseur de MgO supérieure à 1,2 nm, les jonctions sans insertion de magnésium présentent les plus hautes TMR. En revanche en dessous de 1,1 nm où l'on n'observe plus de TMR sans insertion, l'ajout de la couche de magnésium permet de retrouver du transport. Cette insertion permet donc de conserver de la TMR dans la région des bas RA. La TMR

atteint ainsi 138 % pour un RA d'environ  $2 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  contre 140 % et  $4 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  auparavant (cf. Figure 25).

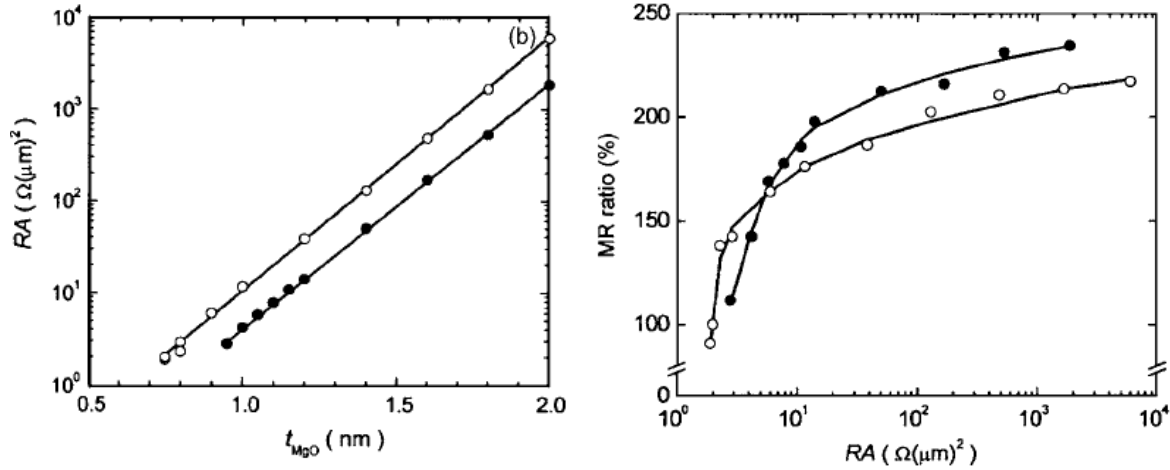


Figure 25 – A gauche, RA en fonction de l'épaisseur de MgO – A droite, TMR en fonction du RA pour des jonctions composées de PtMn(15) / CoFe(2.5) / Ru(0.85) / CoFeB(3) / Mg(0 ou 0.4) / MgO(0.7-2.0) / CoFeB(3) (en nm). Les cercles vides (respectivement remplis) sont pour les jonctions avec (respectivement sans) une insertion de Mg. D'après [TSU\_05].

Structuralement, l'insertion de cette couche métallique de Mg ne modifie pas drastiquement la barrière. En revanche, l'intensité du pic caractéristique du MgO (002) présent en diffraction aux rayons X ( $\theta$ - $2\theta$ ) se trouve augmentée dénotant une meilleure orientation cristalline du MgO (pouvant favoriser une meilleure conduction des états  $\Delta_1$ ). D'autres études<sup>[SOU\_10]</sup> montrent qu'une partie de l'oxygène du MgO diffuse vers la couche de Mg métallique, créant ainsi une couche de MgO sous stœchiométrique.

En 2007, Ikeda *et al.*<sup>[IKE\_07]</sup> poursuivent l'étude de Hayakawa<sup>[HAY\_06]</sup> et réalisent des jonctions par pulvérisation magnétron, n'intégrant pas d'AF (sans Mn), pour lesquelles ils obtiennent 500 % de TMR à température ambiante et 1010 % à 5K, s'approchant ainsi des valeurs de TMR prédites par la théorie. Dans cette étude, ils mettent en évidence l'importance de la composition et l'épaisseur des électrodes dans les mécanismes de cristallisation (cf. Figure 26).

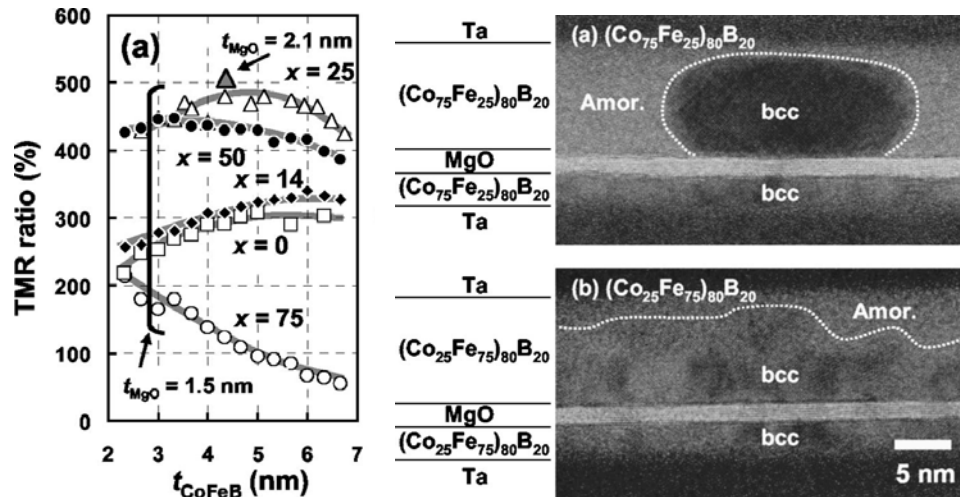


Figure 26 – A gauche, TMR en fonction de l'épaisseur de l'électrode pour différentes contenances en Co ( $x=0, 14, 25, 50$  et  $75$  %) - A droite, images HRTEM des jonctions avec (a) 75 % de Co et (b) 25 % de Co. Les deux échantillons ont été recuits à  $450^{\circ}\text{C}$  pendant 1h. Les deux échantillons présentent une électrode inférieure de CoFeB complètement cristallisées alors que l'électrode supérieure présente des caractéristiques différentes selon l'échantillon. D'après [IKE\_07].

Aujourd'hui, l'état de l'art atteint des TMR de 600 %<sup>[IKE\_08]</sup> pour un produit RA inférieur à  $1 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  dans les jonctions tunnels CoFeB/MgO/CoFeB déposées par pulvérisation cathodique (cf. Figure 27).

En termes de RA, l'optimisation des conditions de dépôt en pulvérisation cathodique (notamment de la puissance de dépôt et de la quantité de molécules résiduelles d' $\text{H}_2\text{O}$ ) a permis d'atteindre un RA record de  $0,4 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  avec une TMR de 57 %<sup>[NAG\_06]</sup>. Ces résultats ont permis la fabrication de têtes de lecture à base de JTM en dessous de  $500 \text{ Gbit/in}^2$ .

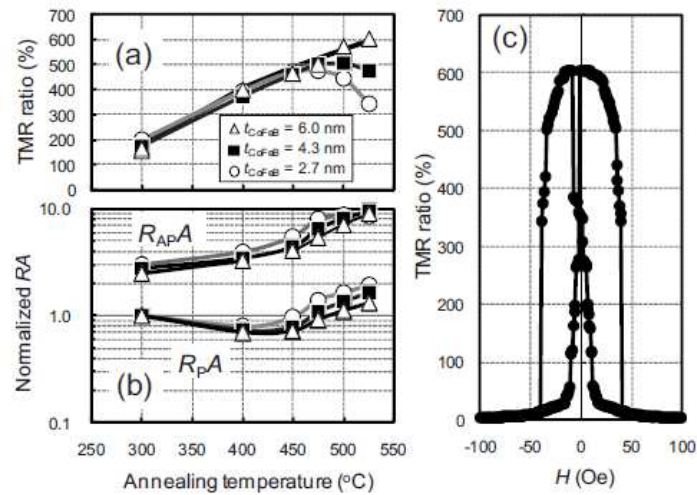


Figure 27 – (a) TMR, (b) Produit Resistance x Surface normalisé mesuré à température ambiante en fonction de la température de recuits pour des pseudos vannes de spin (P-SV) ayant différentes épaisseurs d'électrodes de CoFeB inférieures. (c) MR en fonction du champ magnétique appliqué pour les P-SV ayant été recuites à 525°C. La TMR est 604 % à 300K. D'après [IKE\_08].

### 1.3. JONCTIONS COFeB/MgO/COFeB PAR PULVERISATION IONIQUE

L'avantage de l'utilisation de la pulvérisation ionique (IBS) par rapport à d'autre technique de pulvérisation est détaillé dans le Chapitre 3. Mais c'est en 2008, que point pour la première fois l'intérêt pour cette technique pour les JTM. Des résultats intéressants sur des barrières de MgO déposées par pulvérisation réactive par faisceau d'ions à partir d'une cible métallique de Mg sont alors reportés<sup>[PIN\_08]</sup>. En 2011, une TMR comprise entre 30 et 100 % pour un RA compris entre 1 et 2  $\text{Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$ <sup>[PIN\_11]</sup> sont annoncés (cf. Figure 28).

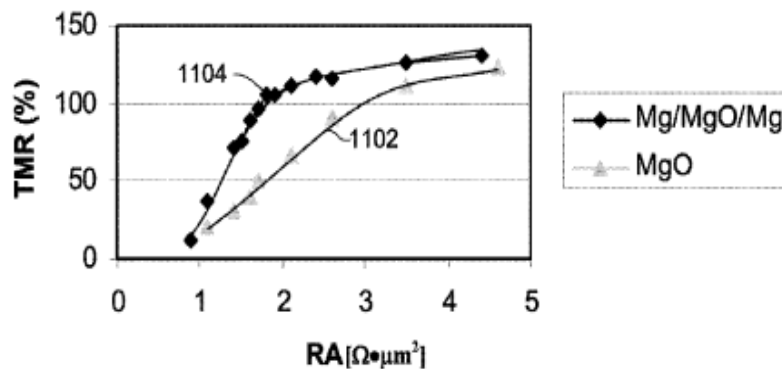


Figure 28 - TMR en fonction du RA pour les capteurs TMR décrits dans le brevet de Pinarbasi. D'après [PIN\_11].



## Chapitre 2: Etat de l'art sur les barrières tunnel

En dehors de ce brevet, très peu d'études ont été réalisées sur des jonctions tunnel à barrière MgO déposées par pulvérisation par faisceau d'ions. Entre 2008 et 2012, Freitas *et al.* déposent eux aussi des jonctions à partir d'une cible céramique de MgO dans un équipement IBS assisté ici d'un deuxième canon à ion dirigé vers le substrat servant à faciliter le réarrangement atomique et favoriser une meilleure cristallisation du MgO. Ils obtiennent dans ces conditions des TMR pouvant aller jusqu'à 110 % pour des RA de 100 à 400  $\text{Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$ <sup>[FRE\_08]</sup>, des TMR comprises entre 20 et 50 % pour des RA compris entre 1 et 15  $\text{Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$ <sup>[FRE\_10]</sup>. La dépendance de la cristallisation du MgO et du CoFeB en fonction des paramètres du canon d'assistance<sup>[FRE\_12]</sup> est illustrée Figure 29.

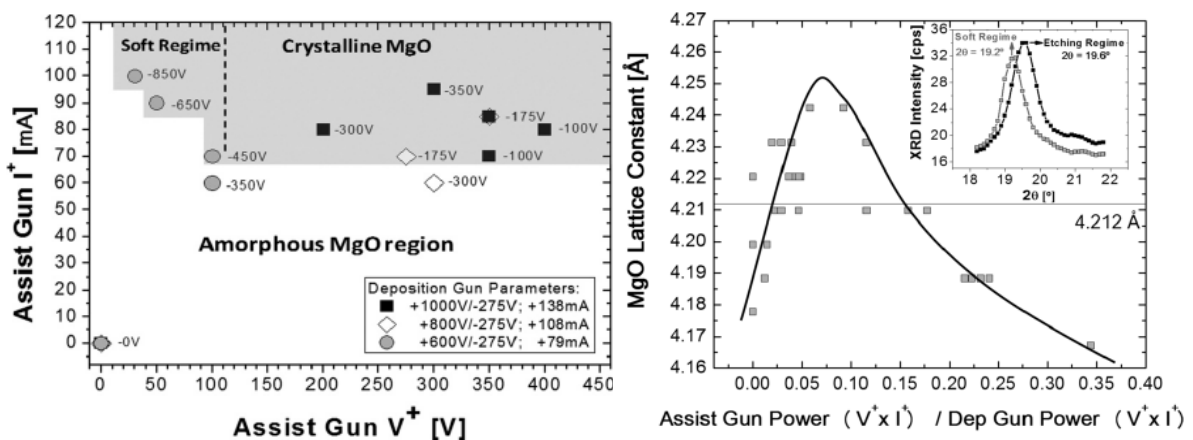


Figure 29 - A gauche, structure du MgO en fonction du courant et de l'énergie du canon d'assistance. A droite, paramètre de maille du MgO en fonction du ratio puissance du canon d'assistance sur puissance du canon de dépôt. D'après [FRE\_12].

En conclusion, toutes ces études ont montré l'importance de plusieurs facteurs influençant le transport dans les JTM à barrière MgO : la technique de dépôt, les paramètres de dépôt, le choix et la composition des électrodes, la température de recuit, le choix des matériaux environnants... Il en ressort qu'il existe un compromis à faire entre la cristallisation des matériaux constituant la jonction et la diffusion des espèces. Il a fallu plus de 10 ans de développement pour établir ce compromis avec le MgO. Qu'en sera-t-il pour le  $\text{SrTiO}_3$  ?

## 2. ETAT DE L'ART SUR LE $\text{SrTiO}_3$

### 2.1. GENERALITES ET CAPACITES MIM



## Chapitre 2: Etat de l'art sur les barrières tunnel

Le STO appartient à la classe des pérovskites cubiques de groupe d'espace  $Pm3m$  avec un paramètre de maille de 3,905 Å (cf. Figure 30). L'appellation « pérovskite » a d'abord désigné le  $\text{CaTiO}_3$  avant d'être étendue à l'ensemble des oxydes de formule générale  $\text{ABO}_3$  présentant la même structure. La structure du  $\text{SrTiO}_3$  est considérée comme idéale car elle ne présente pas de déformation dans les conditions normales de température et de pression. Le STO est paraélectrique à température ambiante. C'est un ferroélectrique « incipient » (naissant) avec une température de Curie  $T_C$  extrapolée aux alentours de 35K. En effet la transition ferroélectrique n'apparaît pas dans les conditions normales de pression à cause de fluctuations quantiques <sup>[SIR\_00],[MUL\_793]</sup>. Il ne présente pas de boucle d'hystérésis même à très basse température, mais la transition ferroélectrique peut-être induite par l'introduction d'un dopant <sup>[BED\_84]</sup> ou de contraintes <sup>[UWE\_76]</sup>.

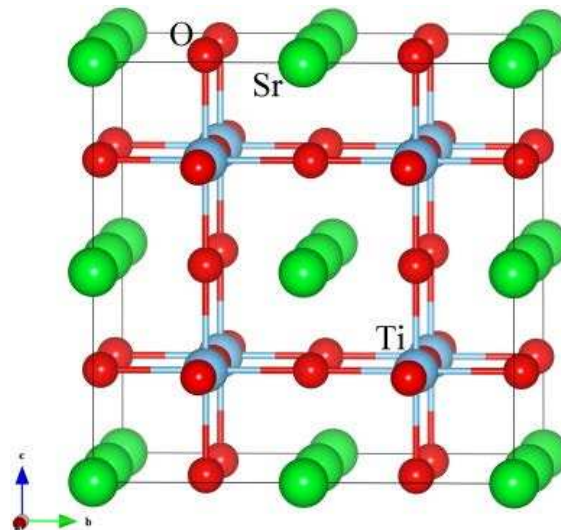


Figure 30 - Représentation de la structure cristallographique du STO. Les atomes en vert représentent le Strontium, ceux en bleu, le Titane et ceux en rouge, l'oxygène.

Le STO est le plus souvent utilisé en microélectronique, sous forme de monocristal en tant que substrat pour une croissance par épitaxie d'autres oxydes pérovskites, ou sous forme de céramique pour ses propriétés diélectriques. Il est un isolant électrique qui peut devenir conducteur quand il est électroniquement « dopé » (en y créant des lacunes d'oxygène par exemple). Étudiés depuis plus de 15 ans, les films épitaxiés de STO ont constitué un modèle afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la croissance des oxydes.

Récemment, le STO a été très étudié pour sa forte constante diélectrique à température ambiante (~300) en vue de l'utiliser dans des capacités MIM (*Metal/Insulator/Metal*) intégrées directement au dessus des circuits intégrés CMOS (*Above IC*). Les capacités MIM sont des condensateurs plans, constitués d'une couche isolante située entre deux couches

## Chapitre 2: Etat de l'art sur les barrières tunnel

métalliques, les électrodes, qui constituent les armatures du condensateur. L'utilisation d'oxydes de structure pérovskite à forte constante diélectrique permet de diminuer la surface importante que les composants passifs occupent tout en conservant de fortes valeurs de capacités. L'intégration de ces composants directement après les niveaux actifs des circuits impose des contraintes d'élaboration, en particulier une température maximale d'élaboration de 400°C afin de ne pas dégrader les couches sous-jacentes, principalement le métal d'interconnexion. Ainsi lors de l'étude des capacités en couches minces à base d'oxyde métallique à forte constante diélectrique, J. Guilla<sup>[GUI\_05]</sup> élabore et caractérise du STO déposé par pulvérisation par faisceau d'ions dans des structures capacitives Métal/Isolant/Métal (MIM). Elle montre alors que la température de cristallisation du STO reste inférieure à 400°C avec une tendance à augmenter avec la température de dépôt comme le montrent les spectres de diffraction aux rayons X,  $\theta$ -2 $\theta$ , présentés Figure 49 et Figure 50 obtenus dans des empilements Pt(100) / STO(50) / Pt(100) (en nm). Dans le cas d'un STO déposé à température ambiante (cf. Figure 31), les pics de diffraction caractéristiques du STO dans sa phase pérovskite (STO 110 et STO 221) apparaissent après un recuit à 312°C alors qu'ils n'apparaissent que vers 450°C lorsque le STO est déposé à 150°C (cf. Figure 32). Cependant l'intensité des pics augmente avec les températures de dépôt démontrant une meilleure cristallinité.

Ainsi, le STO déposé à température ambiante, commence à cristalliser à des températures de recuit de l'ordre de 275°C alors qu'il nécessite un recuit à 650°C lorsqu'il est déposé par des techniques PVD classiques.

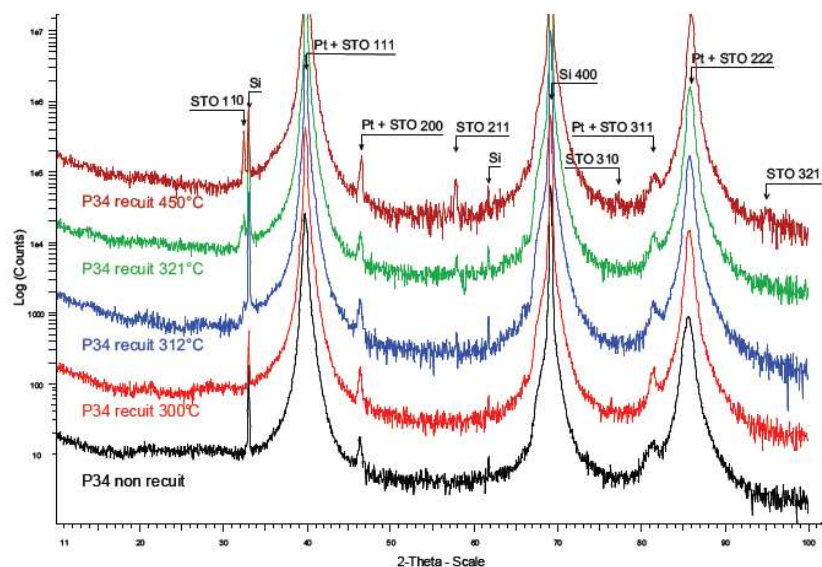


Figure 31 - Spectre  $\theta$ -2 $\theta$  obtenu en diffraction X de l'échantillon composé de Pt(100) / STO(50) / Pt(100) (en nm). Le STO est déposé à 25°C. D'après [GUI\_05].

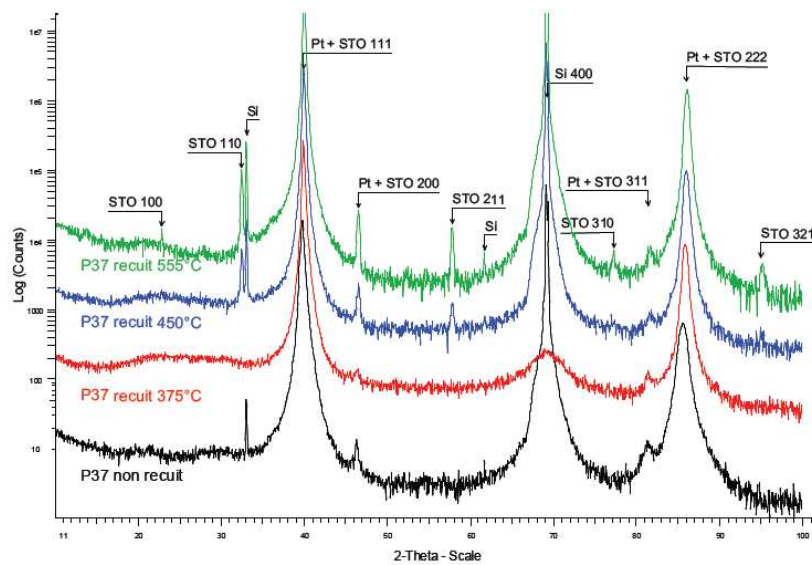


Figure 32 – Spectre  $\theta$ - $2\theta$  obtenu en diffraction X de l'échantillon composé de Pt(100) / STO(50) / Pt(100) (en nm). Le STO est déposé à 150°C. D'après [GUI\_05].

Dans le même contexte, K. Garelo<sup>[GAR\_09]</sup> démontre en 2008, la compatibilité de la cristallisation du STO au voisinage de 300°C avec des électrodes magnétiques (ferromagnétiques et antiferromagnétiques). Pour cela, il réalise des échantillons composés de Ru(10) / Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>(25) / Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>(30) / Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>(25) / Ru(10) / STO(77) / Ru(10) / Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>(25) / Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>(30) / Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>(25) / Ru(10) (en nm) recuits à 300°C pendant 1h. Après recuit à 300°C, les spectres  $\theta$ - $2\theta$  présentent les mêmes pics de diffraction caractéristiques du STO dans sa phase pérovskite (STO 110, STO 221) qu'avait déjà observés J. Guilan (cf. Figure 33).

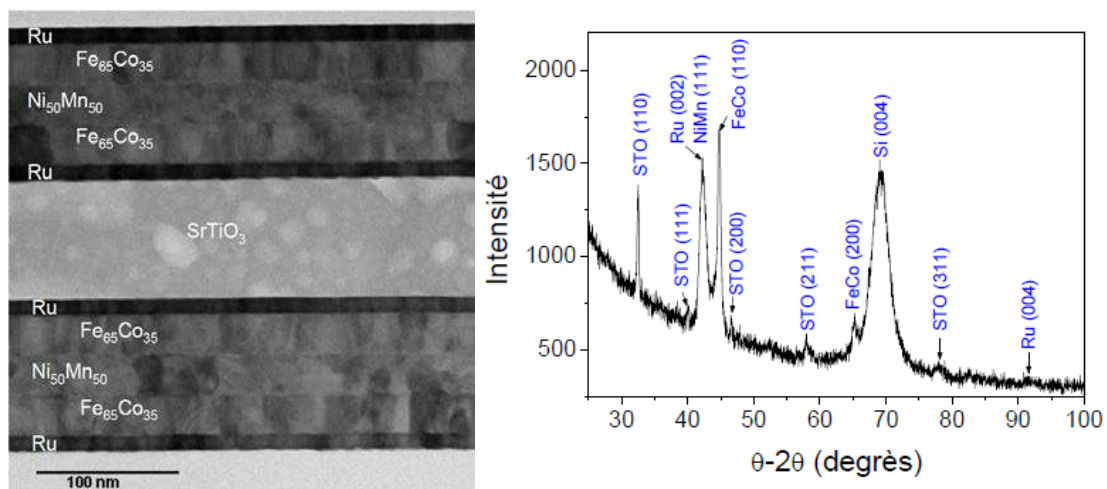


Figure 33 – A gauche, coupe TEM de l'empilement: Ru(10) / Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>(25) / Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>(30) / Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>(25) / Ru(10) / STO(77) / Ru(10) / Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>(25) / Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>(30) / Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>(25) / Ru(10) (en

## Chapitre 2: Etat de l'art sur les barrières tunnel

nm) recuit à 300°C pendant 1h. A droite, spectre  $\theta$ -2 $\theta$  obtenu en diffraction X de ce même échantillon. D'après [GAR\_09].

Ce résultat a conduit au dépôt de plusieurs brevets dont un sur l'utilisation du STO déposé par IBS<sup>[GAR\_08]</sup> et recristallisé à basse température en tant que barrière tunnel dans des JTM. Cette température de cristallisation du STO déposé par IBS anormalement basse reste cependant à démontrer dans les jonctions tunnels, notamment, aux très faibles épaisseurs mises en jeu dans ces structures (quelques nm) et sans insertion de ruthénium aux interfaces électrodes/STO (pour rappel, le Ru est un diffuseur de spin connu).

En dehors du MgO, le STO a également été très étudié du point de vue théorique comme barrière tunnel du fait de sa faible bande interdite de 3,2 eV<sup>[VEL\_05]</sup>, qui est deux fois plus petite que celle du MgO (environ 7,4 eV). Cependant, la majeure partie des travaux expérimentaux effectués sur le STO en tant que barrière tunnel, a porté sur des méthodes d'épitaxie (ou similaires), l'ablation laser pulsée (PLD) ayant été la plus populaire. Ces dépôts sont réalisés à haute température (700°C) et ne sont pas compatibles avec les procédés actuels présents dans le CMOS.

### 2.2. PREDICTIONS THEORIQUES SUR LE $\text{SrTiO}_3$

Dans le cadre du projet ANR CRYSTO (collaboration entre le CEA-Léti, Spintec, Crocus et UMR-CNRS Thalès), Dr. Brahim Belhadji et Dr. HongXin Yang, supervisés par Pr. Dr. Mair Chshiev, ont travaillé au sein du laboratoire Spintec sur la modélisation par calculs ab-initio de la barrière STO, afin de définir la meilleure symétrie cristalline, les meilleurs matériaux à associer au STO pour optimiser la TMR et afin d'estimer les propriétés de transport dans une structure type FM/STO/FM.

#### 2.2.1. STRUCTURE ATOMIQUE ET ELECTRONIQUE DE LA JONCTION Co/STO/Co

Avant toute chose, il est nécessaire, pour effectuer ces calculs, de connaître la structure atomique de la jonction FM/STO/FM. Plusieurs matériaux peuvent être utilisés pour les électrodes FM mais pour commencer, le cas des jonctions Co bcc(001)/STO/Co a été traité. A l'interface entre l'électrode et la barrière, quatre liaisons entre le Co et le STO peuvent se former : le STO se terminant par une monocouche de  $\text{TiO}_2$  ayant les atomes de Co soit les

## Chapitre 2: Etat de l'art sur les barrières tunnel

atomes de Ti soit les atomes d'oxygène au dessus de ceux de Co ou le STO se terminant par une monocouche de SrO ayant soit les atomes de Sr soit les atomes d'oxygène au dessus de ceux de Co.

Oleinik *et al.* [OLE\_01] déterminent la structure la plus stable de la jonction bcc Co/STO/Co en calculant le travail de séparation qui quantifie l'énergie d'adhésion entre le Co et le STO et, ils déterminent que l'interface est formée d'une monocouche de  $\text{TiO}_2$  ayant les atomes d'oxygène situés au dessus de ceux de Co (cf. Figure 34), du fait d'une forte interaction entre les orbitales 3d du Co et 2p de l'oxygène. Cette structure présente un désaccord de maille de 2,3 % entre le Co et le STO tourné à  $45^\circ$  autour de l'axe [001] [VEL\_05].

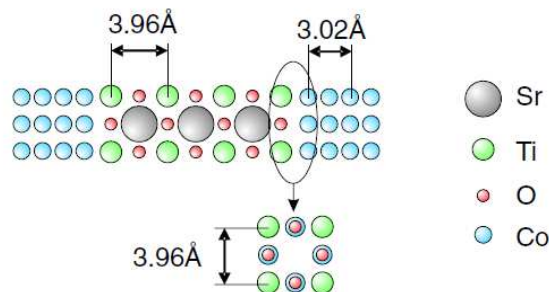


Figure 34 – Schéma de la structure relaxée bcc (001) Co/STO/Co la plus stable : A l'interface électrode/barrière, la dernière monocouche de la barrière est une monocouche de  $\text{TiO}_2$ , dont les atomes d'oxygène sont situés au dessus du Co. D'après [VEL\_05].

A partir de cette structure, il est possible de discuter des propriétés électroniques des jonctions Co bcc(001)/STO/Co. Celles-ci combinent à la fois les propriétés électroniques du STO massif et celles du Co bcc massif mais subissent également les interactions chimiques aux interfaces.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux propriétés électroniques du STO.

### - DENSITE D'ETAT ET STRUCTURE DE BANDE COMPLEXE DU STO

La bande de valence du STO massif est principalement composée des orbitales 2p de l'oxygène (Figure 35.a) et 3d du titane (Figure 35.b). La bande de conduction, elle, est composée des orbitales 3d du titane. Le gap entre la bande de valence et la bande de conduction au point  $\Gamma$  est évalué par Oleinik *et al.* à 2,1 eV ce qui est plus faible que celui observé expérimentalement [TEZ\_94].

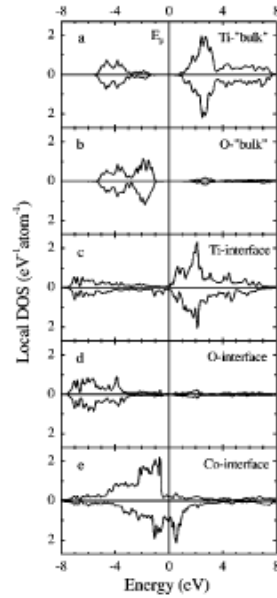


Figure 35 - Densité d'états partielle des électrons de spins majoritaires (en haut de l'axe) et minoritaires (en bas de l'axe) de la jonction Co/STO/Co: pour les atomes de Ti (a) et d'O (b) situés sur la troisième monocouche à partir de l'interface, et pour les atomes de Ti (c) et d'O (d) situés à l'interface. L'interface est formée de  $\text{TiO}_2$  ayant les atomes d'oxygène situés au dessus de ceux de Co. Le trait vertical indique la position du niveau de Fermi. D'après [VEL\_05].

A partir de la structure de bande complexe du STO à l'énergie de Fermi et au point  $\Gamma$  présentée Figure 36, Velev *et al.* [VEL\_05] observent que les états  $\Delta_1$  ( $s$ ,  $p_z$  et  $d_{z^2}$ ) et  $\Delta_5$  ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) ont tous les deux, à l'énergie de Fermi, des taux de décroissance comparables dans le gap du STO et vont contribuer de manière significative au transport à travers le STO au point  $\Gamma$ .

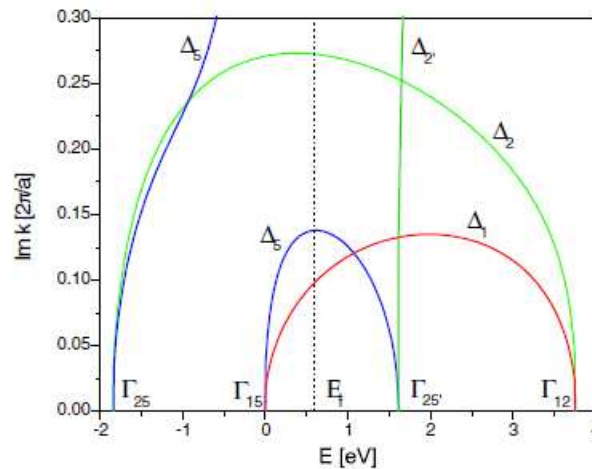


Figure 36 - Structure de bande complexe au point  $\Gamma$  du STO à l'énergie de Fermi. Le niveau de Fermi  $E_f$  dans une jonction Co(bcc)/STO/Co est indiqué par le trait en pointillés. D'après [VEL\_05].

Velev étend alors son calcul de la structure de bande complexe pour les trois états de Bloch évanescents ayant les taux de décroissance les plus faibles au point  $\Gamma$ , à savoir  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  et  $\Delta_5$ , à toute la zone de Brillouin, c'est-à-dire en fonction de tous les  $k_{||}$  dans la direction du transport  $z$  (cf. Figure 37). A la différence de la structure de bande complexe du MgO (« s-p bounded ») où le taux de décroissance forme une parabole autour du point  $\Gamma$ , le point  $\Gamma$  dans la structure de bande complexe du STO n'est pas le seul à contribuer au transport. Dans le cas du STO, une large zone de la zone de Brillouin, formant un dessin de croix le long des directions ( $\Gamma M$ ), contribue au transport. Cette différence est due à la bande de conduction du STO formée des électrons localisés 3d du Ti.

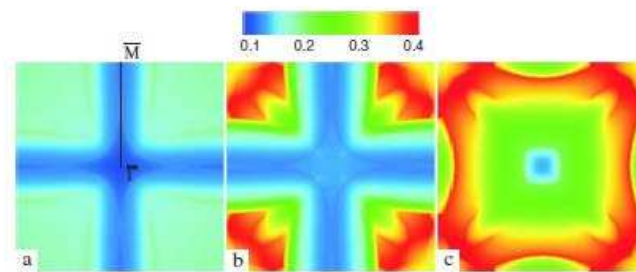


Figure 37 - Taux de décroissance (en  $2\pi/a$ ) à l'énergie de Fermi en fonction des  $k_{||}$  des états évanescents correspondant à (a)  $\Delta_1$ , (b)  $\Delta_5$  et (c)  $\Delta_2$  au point  $\Gamma$ . D'après [VEL\_05].

En conclusion, les mécanismes de transport intervenant dans le STO sont bien plus complexes que ceux dans le MgO et nécessitent de considérer plus que le point  $\Gamma$ . On ne peut plus vraiment parler de filtre en spin efficace car plusieurs directions et plusieurs états évanescents sont susceptibles de contribuer au transport à travers le STO.

### - DENSITE D'ETATS DU CO BCC

Le transport dans le STO ne s'effectuant pas que par le point  $\Gamma$ , Velev<sup>[VEL\_05]</sup> considère également la densité d'état du Co à l'énergie de Fermi dans toute la zone de Brillouin, présenté Figure 38, afin de pouvoir comprendre les calculs de conductance.



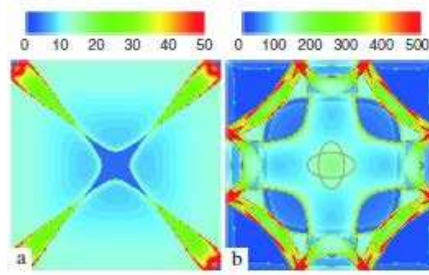


Figure 38 - Densité d'état (unité arbitraires) du Co bcc à l'énergie de Fermi en fonction des  $k_{||}$  dans le cas (a) des spins majoritaires et (b) des spins minoritaires. Le Co est traité comme un réseau tétragonal simple avec 2 atomes par cellule. D'après [VEL\_05].

#### - INFLUENCE DES INTERACTIONS CHIMIQUES AUX INTERFACES

A l'interface, la forte interaction entre le Co et l'oxygène abaisse la densité d'état des électrons de l'oxygène interfacial en dessous du niveau de Fermi (cf. Figure 35.d). Cette interaction affecte également la densité d'état des électrons du titane interfacial (cf. Figure 35.c). Il existe donc un couplage indirect entre le Ti et le Co via l'hybridation des orbitales  $p_z$  de l'oxygène et  $d_{xz}(d_{yz})$  du titane, ce qui induit un moment magnétique sur les atomes de Ti, aligné antiparallèlement par rapport aux moments magnétiques du Co. Ce moment magnétique induit sur le Ti pourrait jouer un rôle important dans la polarisation de spin des électrons provenant du Co.

De nouveau, Velev étend son calcul de la densité d'état des électrons minoritaires de la couche de Co située à l'interface électrode/barrière à toute la zone de Brillouin pour plusieurs épaisseurs de barrières (cf. Figure 39). A mesure que l'on augmente l'épaisseur de la barrière, l'influence des états aux interfaces diminue.

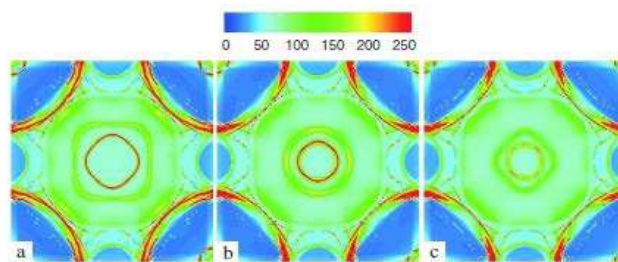


Figure 39 - Densité d'états des électrons de spins minoritaires pour la couche de Co situés à l'interface dans la jonction Co bcc/STO/Co pour (a) 3, (b) 7 et (c) 11 monocouches de STO. Les états résonant d'interface sont situés dans une anneau proche du point  $\Gamma$ . D'après [VEL\_05].

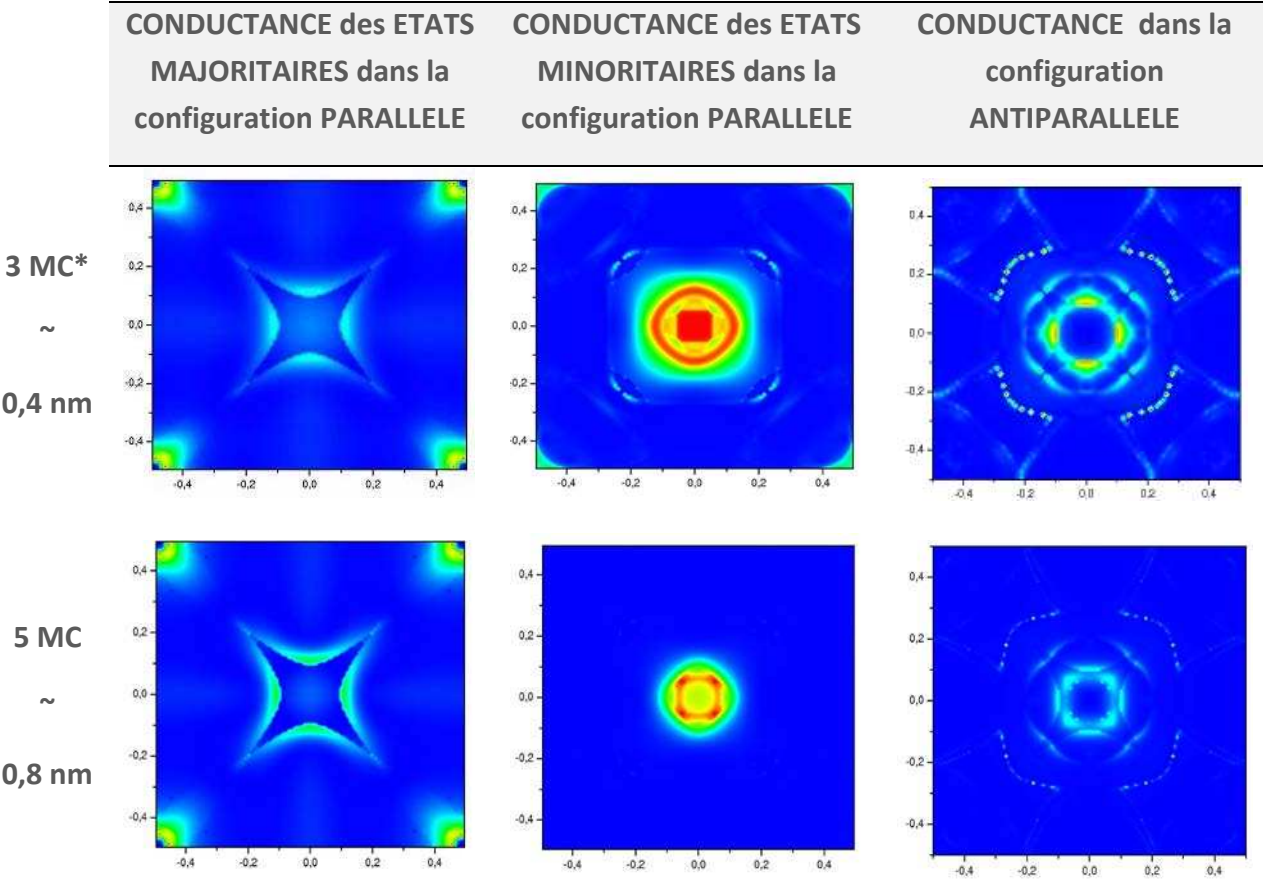
Ayant en main la structure électronique du STO, du Co et connaissant l'influence des interactions chimiques aux interfaces, il est désormais possible de comprendre



qualitativement la conductance calculée dans la zone de Brillouin dans les jonctions Co/STO/Co.

2.2.2. CONDUCTANCE DANS LA ZONE DE BRILLOUIN ET MAGNETORESISTANCE TUNNEL

Grâce au calcul des taux de décroissance dans le STO, les états de Bloch non filtrés par le STO ont été déterminés par Dr. Brahim Belhadji. Désormais, le but est de déterminer la conductance pour différentes électrodes FM utilisées dans le système FM/STO/FM, afin d'évaluer la TMR. Cette étude permettra naturellement d'optimiser les matériaux utilisés pour les électrodes FM.



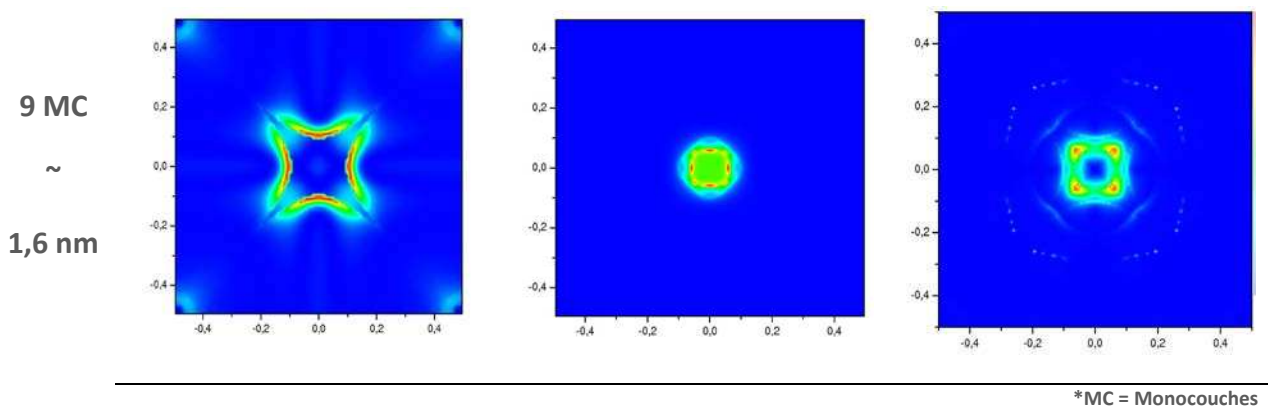


Figure 40 - Conductance (en  $e^2/h$ ) en fonction du  $k_{||}$  pour une jonction bcc Co/STO/Co dans la configuration parallèle pour 3, 5 et 9 monocouches de STO.

La Figure 40 montre la conductance dans la zone de Brillouin à l'énergie de Fermi d'une jonction composée de bcc Co/STO/Co pour différentes épaisseurs de STO. Les états minoritaires sont plus présents que les états majoritaires ce qui signifie que le transport est clairement dominé par les états minoritaires. On peut comprendre qualitativement les profils de conductance dans la zone de Brillouin des jonctions Co/STO/Co en convoluant les taux de décroissance à l'énergie de Fermi des états de Bloch «  $\Delta_1$  » et «  $\Delta_5$  », donnés par Figure 36, et les densités d'état des électrons majoritaires et minoritaires du Co bcc, présentées Figure 38 (sans oublier les interactions aux interfaces qui ont aussi leur rôle à jouer, Figure 39). La polarisation négative en spin de la conductance est expliquée par le fait qu'au niveau de Fermi, la densité d'état du Co bcc pour spin minoritaire est beaucoup plus importante que celle des spins majoritaires, comme le montre la Figure 35.e.

Lorsque l'on augmente l'épaisseur de la barrière, la contribution principale des états est toujours située autour du point  $\Gamma$  et non au point  $\Gamma$ , ce qui est contraire à la tendance générale et notamment au MgO, où les états se concentrent au point  $\Gamma$ .

Dans la configuration antiparallèle, le profil de la conductance dans la zone de Brillouin peut être perçu comme la convolution des contributions importantes des états minoritaires et majoritaires dans la configuration parallèle.

Chapitre 2: Etat de l'art sur les barrières tunnel

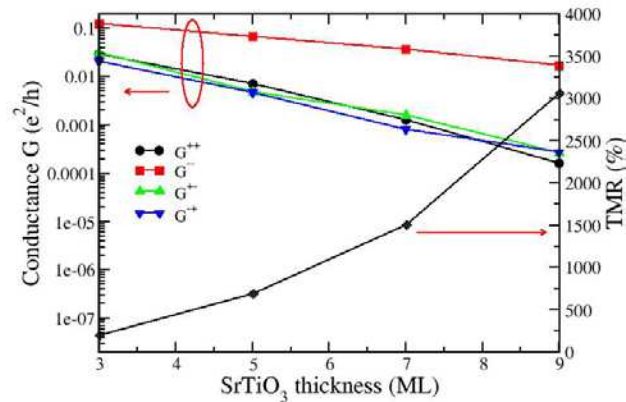
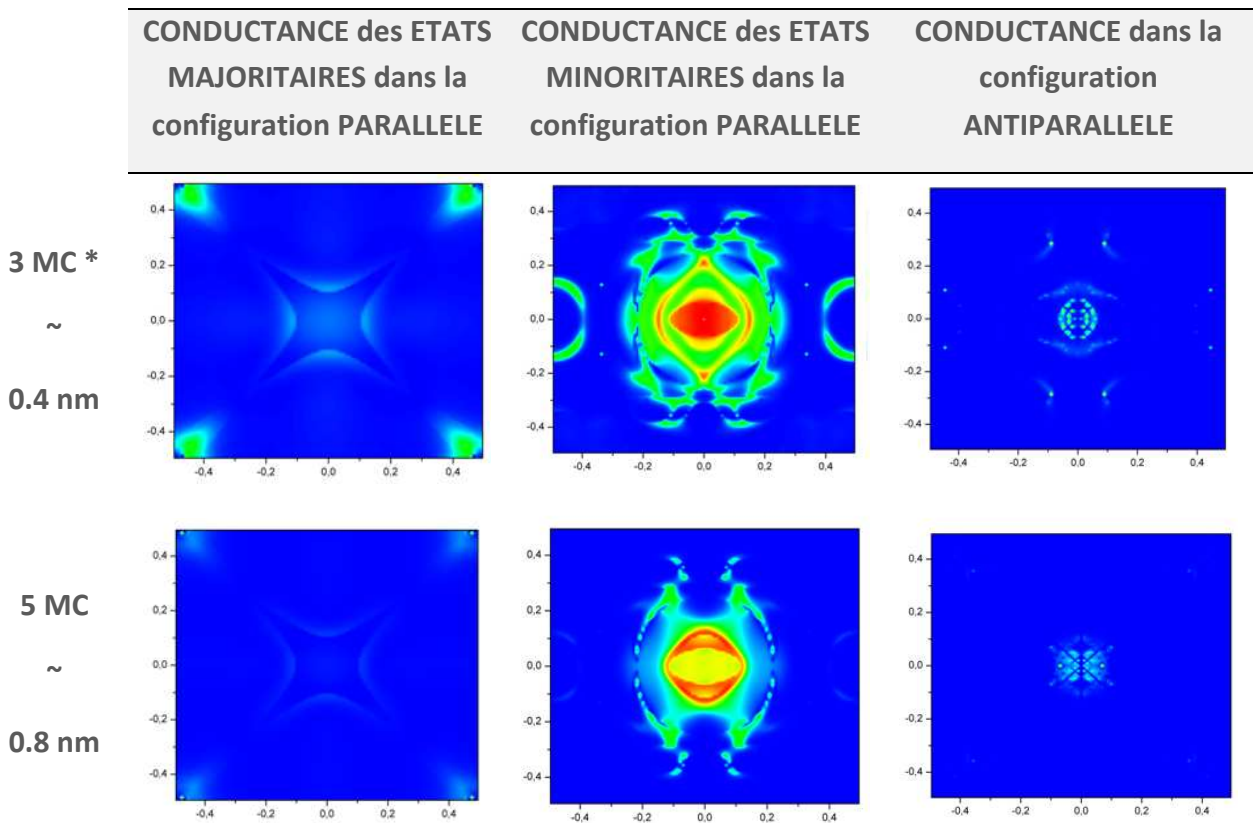


Figure 41 – Conductance dans les configurations parallèle et antiparallèle (échelle de gauche) et TMR (échelle de droite) en fonction de l'épaisseur de la barrière STO dans une jonction bcc Co/STO/Co.

Dans ces jonctions, les calculs prévoient une TMR allant jusqu'à respectivement 1500 et 3000 % pour 7 et 9 monocouches de STO<sup>[HAS\_11]</sup>, comme le montre la Figure 41. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Velev<sup>[VEL\_05]</sup> en 2005 (2000 % pour 7 et 11 monocouches).



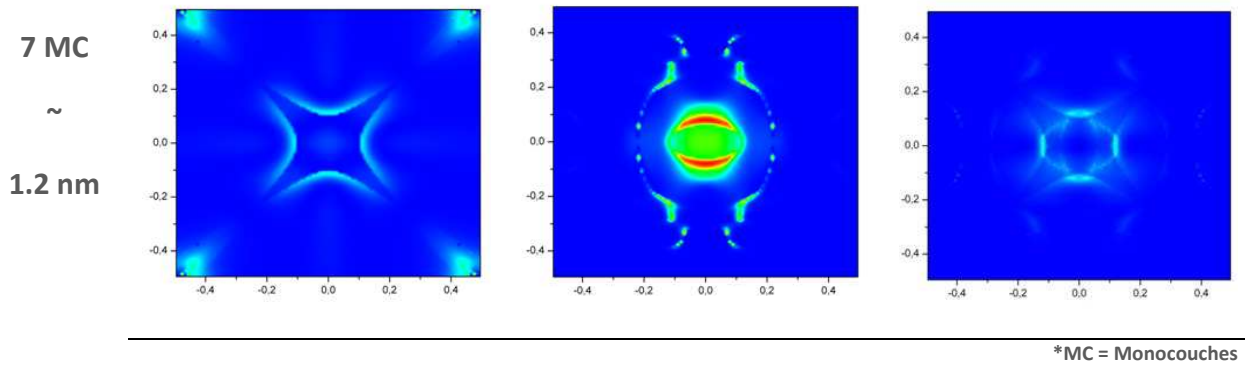


Figure 42 - Conductance (en  $e^2/h$ ) en fonction du  $k_{||}$  pour une jonction bcc  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}/\text{STO}/\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  dans la configuration parallèle pour 3, 5 et 7 monocouches de STO.

La Figure 42 montre la conductance dans la zone de Brillouin à l'énergie de Fermi d'une jonction composée de bcc  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}/\text{STO}/\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  pour différentes épaisseurs de STO. Comme pour les électrodes de Co, la conductance est polarisée négativement et les profils de la conductance dans la zone de Brillouin sont similaires.

La TMR atteinte dans le cas des électrodes de FeCo est de plus de 1900 % pour 7 monocouches (cf. Figure 43), ce qui est plus élevé que pour des électrodes de Co, pour la même épaisseur de STO. Le FeCo semble donc mieux convenir que le Co comme électrodes à associer au STO dans les JTM.

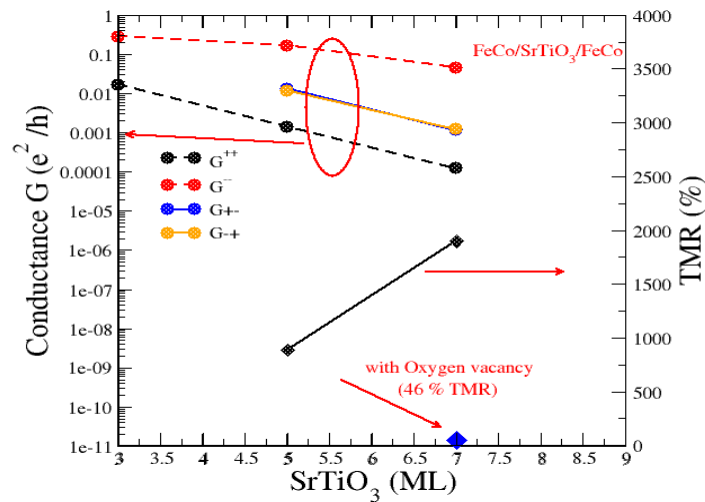


Figure 43 - Conductance dans les configurations parallèle et antiparallèle (échelle de gauche) et TMR (échelle de droite) en fonction de l'épaisseur de la barrière STO dans une jonction bcc  $\text{FeCo}/\text{STO}/\text{FeCo}$ .

## Chapitre 2: Etat de l'art sur les barrières tunnel

Enfin, le calcul du transport dans une jonction composée de FeCo/STO 7 MC/FeCo a été effectué dans le cas où les atomes d'oxygène ont été retirés de la couche centrale de SrO. La TMR qui était de 1900 % pour 7 monocouches possédant tous leurs atomes d'oxygène, chute à 46 % lorsque ces derniers sont retirés de la couche centrale (cf. Figure 43). On observe que la conductance dans la zone de Brillouin pour cette jonction, donnée par la Figure 44, a diminué.

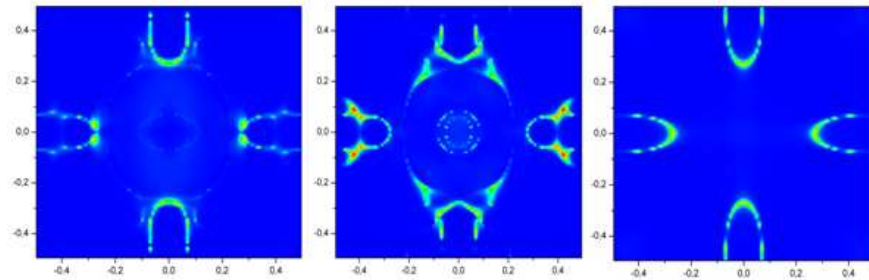


Figure 44 – De gauche à droite : Conductance dans la zone de Brillouin à l'énergie de Fermi dans une jonction Co bcc/STO/Co pour les états majoritaires dans une configuration parallèle, pour les états minoritaires dans une configuration parallèle et pour la configuration antiparallèle. Le STO fait 7 monocouches d'épaisseur et tous les atomes d'oxygène ont été retirés de la monocouche centrale de SrO.

Ce calcul préliminaire montre l'impact important de la présence de lacunes d'oxygène sur les propriétés de transport dans le STO et pourrait justifier des valeurs de TMR basses obtenues expérimentalement.

### 2.2.3. COUPLAGE D'ÉCHANGE INDIRECT A TRAVERS LE $\text{SrTiO}_3$

Le couplage d'échange indirect (IEC) est le couplage qui existe entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique. Cet effet a été pour la première fois mis en évidence par P. Grünberg<sup>[GRU\_86]</sup> en 1986, dans un système composé de deux couches de Fe séparées par une couche de Cr. Plus tard, Parkin<sup>[PAR\_90]</sup> a montré que ce couplage d'échange dépendait de l'épaisseur de la couche non magnétique. Cet effet est lié aux interférences des multiples réflexions dépendant du spin des électrons aux deux interfaces de la couche non magnétique. Lorsque la couche non magnétique est métallique ce couplage est appelé RKKY. Mais ce couplage existe également lorsque la couche non magnétique est un isolant, c'est-à-dire dans une jonction tunnel magnétique. Dans ce cas, le couplage est appelé *couplage d'échange indirect* ou *couplage d'échange conservatif*<sup>[SLO\_89],[BRU\_93]</sup>. La première observation d'un couplage d'échange conservatif dans

## Chapitre 2: Etat de l'art sur les barrières tunnel

une JTM a été faite dans un système composé de Fe/MgO/Fe/Co<sup>[FAU\_02]</sup>. Ce couplage antiferromagnétique a été sans ambiguïté attribué à un couplage d'échange indirect (cf. Figure 45), plus facile à interpréter qu'un couplage indirect ferromagnétique car on ne peut pas le confondre avec un couplage ferromagnétique créé par des pinholes lorsque la barrière devient trop fine.

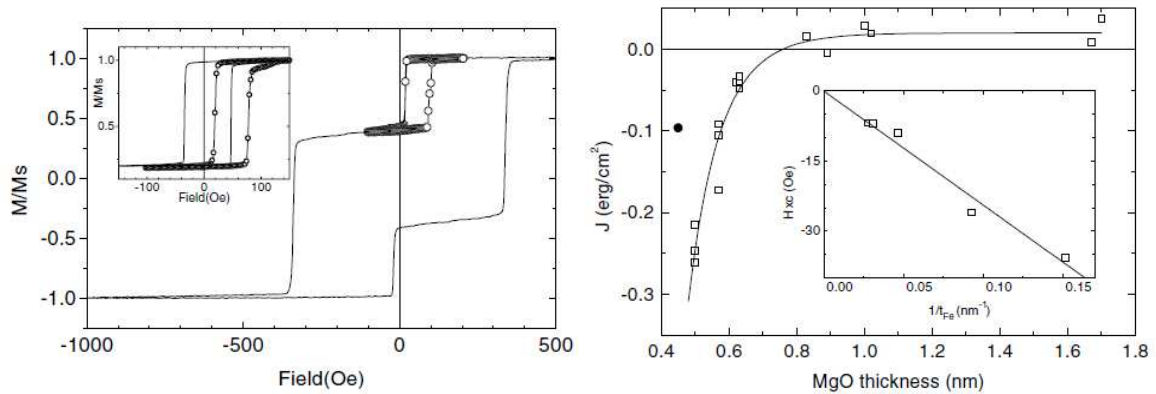


Figure 45 - (à gauche)  $M(H)$  le long de l'axe facile pour l'échantillon MgO (001) / Fe / MgO 0,5 nm / Fe / Co. Cet échantillon présente un décalage en champ du cycle mineur de 58 Oe, caractéristique d'un fort couplage antiferromagnétique - (à droite) Couplage d'échange en fonction de l'épaisseur de la barrière. Les carrés vides représentent les mesures expérimentales, le trait plein, l'estimation théorique faite à partir du travail de Slonczewski. Pour une barrière de 0.45 nm d'épaisseur, le couplage est toujours AF mais est plus faible en raison de la présence de *pinholes* créant un couplage ferromagnétique (représenté par le cercle plein). D'après [FAU\_02].

Le couplage d'échange indirect (IEC) à travers le STO a été calculé pour différentes électrodes (cf. Figure 46). Pour des électrodes de Fe et de Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>, la constante IEC décroît de façon exponentielle en dessous de 6 monocouches (la barrière de STO est constituée d'une alternance de monocouche de SrO et de monocouches de TiO<sub>2</sub>) mais, l'interaction, ferromagnétique pour 3 et 5 monocouches, devient antiferromagnétique pour 7 et 9 monocouches de STO. Pour une électrode de Co, la constante IEC croît de façon exponentielle et le couplage est antiferromagnétique quelque soit l'épaisseur de STO. Pour 3 monocouches de STO, le couplage AF est plus fort en comparaison au MgO, du fait d'une plus petite énergie de gap du STO.

Cette différence de comportement des IEC en fonction des électrodes est attribuée à la différence de nature des liaisons aux interfaces entre l'électrode et la barrière. L'interaction ferromagnétique dans le cas des électrodes de Fe est due à l'hybridation des électrons d majoritaires du fer avec les électrons d majoritaires du titane à travers l'oxygène. Ce n'est pas le cas du Co, pour lequel le couplage est antiferromagnétique car la bande des états

majoritaires du Co est rempli alors que celle des états minoritaires ne l'est pas à l'énergie de Fermi.

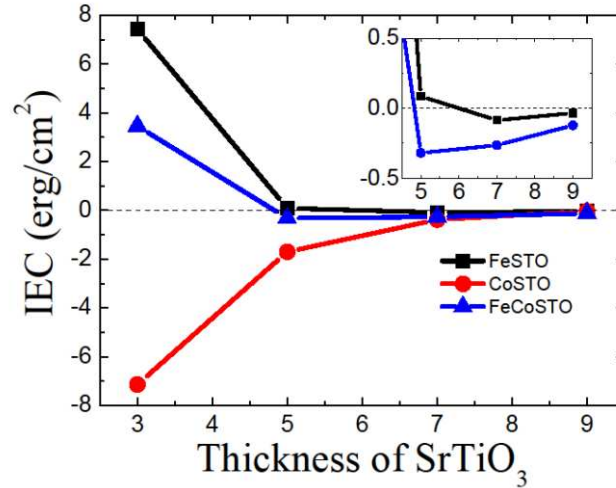


Figure 46 – Constante de couplage d'échange indirecte à travers le STO en fonction de l'épaisseur de STO (en monocouches) pour différentes électrodes : Fe, Co et Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>.

Dans ce calcul, la position du niveau de Fermi est très importante comme le montre la Figure 47. Afin de modifier le gap théorique du STO (et de se rapprocher un peu plus du gap expérimental), une autre méthode de calcul est employée (GGA + U). En appliquant un Hubbard U (où U est ad-hoc) sur les états du Titane et de l'oxygène, il est possible d'augmenter l'énergie de gap du STO. Le couplage, AF lorsque l'on n'applique pas de U, diminue pour devenir FM pour 3 monocouches de STO.

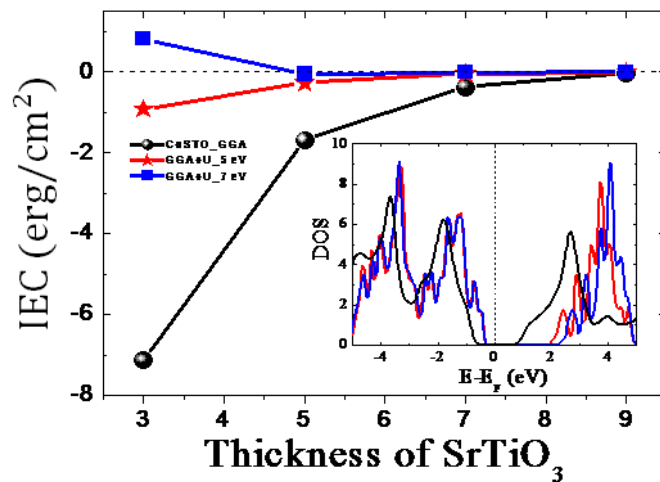


Figure 47 – IEC dans le cas du Co/STO/Co en utilisant GGA + U avec U = 4 eV.

Le couplage indirect à travers le STO est plus important que celui présent dans le MgO. Cependant vers 5 monocouches (environ 0.8 nm), celui-ci devient négligeable. En dessous de cette limite, le couplage indirect à travers le STO peut devenir un problème et empêcher le retournement de la couche libre. Lors de notre étude, nous évaluerons ce couplage dans nos jonctions.

En conclusion, bien que les valeurs de TMR obtenues dans les jonctions tunnel à barrière STO soient élevées, elles ne peuvent pas être imputées à un filtrage en spin par un effet tunnel cohérent comme celui décrit par Butler dans le MgO. En effet, les mécanismes de transport dans le STO sont plus compliqués que ceux présents dans le MgO car il existe plusieurs directions de transport dans la zone de Brillouin ainsi que plusieurs états de Bloch évanescents. Ceci est dû à la présence du Titane qui autorise les états d du Co à être conduits.

### 2.3. TRANSPORT DANS LE $\text{SrTiO}_3$ EPITAXIE

En tant que barrière tunnel, le STO épitaxié a généralement été associé à au moins une électrode de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LSMO) du fait de leur compatibilité cristallographique facilitant la croissance par épitaxie. Le LSMO est un oxyde ferromagnétique demi métallique de type pérovskite ayant une très grande polarisation à basse température (4K). En 1996, Lu *et al.* <sup>[LU\_96]</sup> réalisent la première intégration du STO épitaxié dans des JTM composées de LSMO/STO(6 nm)/LSMO pour lesquelles ils reportent une TMR d'environ 85 % à 4K (cf. Figure 48).



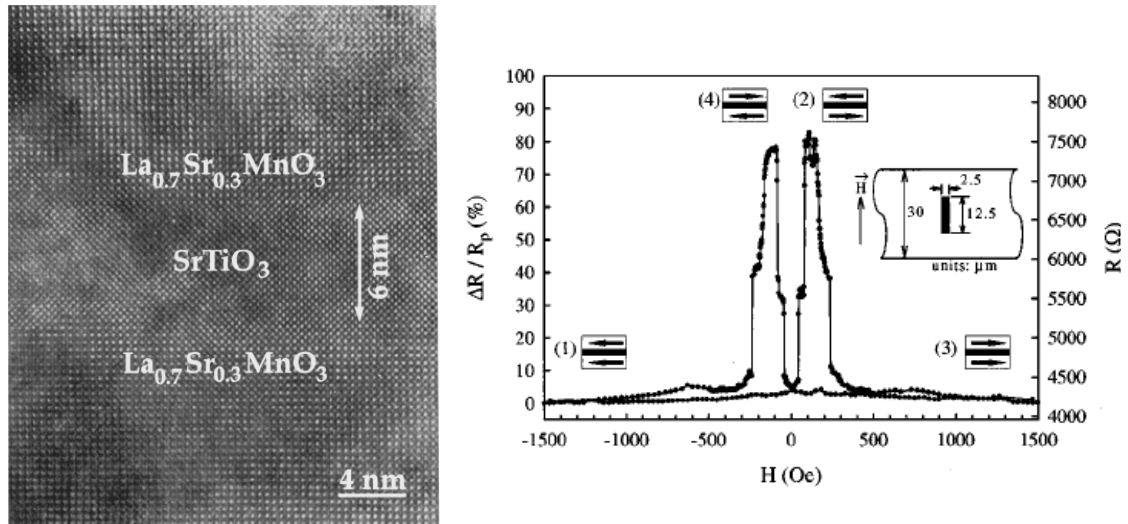


Figure 48 – A gauche, image obtenue par microscopie électronique en transmission haute résolution d'une jonction composée de LSMO/STO(6nm)/LSMO déposée par Lu et al montrant une bonne hétéro-épitaxie entre les couches de LSMO et de STO. A droite, magnétorésistance et résistance tunnel en fonction du champ magnétique appliqué à 4,2K d'une jonction ayant une électrode supérieure rectangulaire de  $2,5 \times 12,5 \mu\text{m}^2$  de surface. D'après [LU\_96].

A l'époque, ce résultat est deux fois plus grand que ceux obtenus avec des électrodes 3d métalliques et des barrières d'aluminium. Par la suite, la TMR obtenue dans des jonctions LSMO/STO/LSMO atteint successivement de 100 % [SUN\_96], 500 % [VIR\_97] et 1850 % [BOW\_03] en 2003. Ces valeurs de TMR ont montré qu'il était possible d'utiliser le STO épitaxié comme une barrière tunnel conservant le spin.

En 1999, De Teresa *et al.* [TER\_99] fabriquent des jonctions composées de LSMO/STO/Co et observent une TMR négative (de -50 %) à l'opposé des jonctions LSMO/ $\text{AlO}_x$ /Co (cf. Figure 49). La TMR étant positive dans les jonctions LSMO/STO/LSMO, le signe de la TMR est attribué à l'interface Co/STO. L'expérience menée par De Teresa a ainsi permis de montrer le rôle de l'interface électrode ferromagnétique / barrière dans le transport tunnel (cf. Chapitre 1).

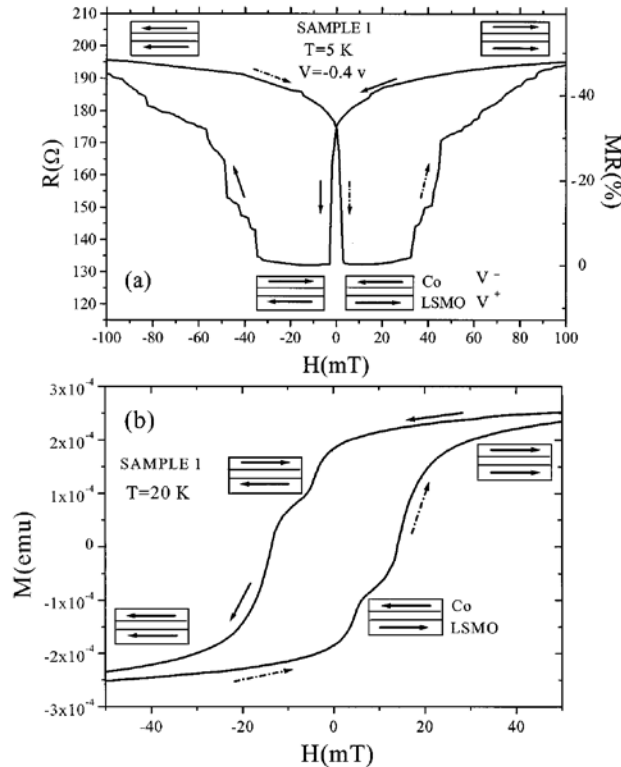


Figure 49 – En haut, TMR en fonction du champ magnétique obtenue à 40K en appliquant une tension de -0,4 V dans une jonction de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre composée de LSMO (35) / STO (2.5) / Co (30) (nm). Pour des tensions négatives appliquées à ces jonctions, les électrons passent par effet tunnel du LSMO au Co. En bas, cycle d'hystérésis mesuré au SQUID de la jonction à 20K. L'état AP correspond à un minimum de la résistance. D'après [TER\_99].

Hormis le STO, d'autres barrières tunnel de type pérovskite, telles que le  $\text{LaAlO}_3$  [GAR\_05] ou le  $\text{NaGaO}_3$  [JO\_00], ont été utilisées en association aux électrodes de type LSMO conduisant à des TMR du même ordre de grandeur.

La seule étude s'intéressant au produit RA dans les jonctions épitaxiées LSMO/STO/LSMO, est celle faite par Noh *et al.* [NOH\_01] en 2001. Cette étude montre qu'il est possible d'atteindre des RA d'environ  $10 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  pour une barrière d'environ 2 nm d'épaisseur (cf. Figure 50). En extrapolant ces résultats, afin d'obtenir un RA de  $2 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$ , il est nécessaire de réduire l'épaisseur de la barrière jusqu'à 1 nm. Noh a également mis en évidence l'importance sur la résistance de la jonction, des dernières monocouches de LSMO à l'interface avec la barrière STO, concluant ainsi que le RA devrait être encore plus bas pour d'autres électrodes que celles du type LSMO.

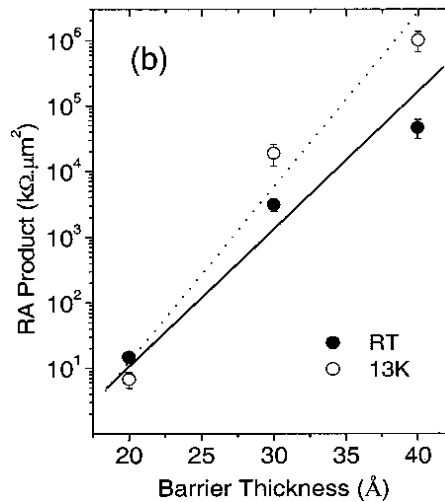


Figure 50 - RA en fonction de l'épaisseur de la barrière dans des jonctions LSMO (60) / STO / LSMO (40) (nm) à 13K et à température ambiante. D'après [NOH\_01].

La dernière étude en date sur le STO déposé par des procédés d'épitaxie est celle de Moubah *et al.* [MOU\_10], en 2010. Ils réalisent des jonctions  $\text{CoFe}_2/\text{STO}/\text{CoFe}_2/\text{NiFe}$  par ablation laser en faisant varier la température à laquelle est déposé le STO. Ils trouvent qu'en faisant varier cette température, ils modifient les propriétés de transport et donc l'amplitude de la TMR et interprètent ce changement en termes de stabilité chimique de l'interface  $\text{CoFe}_2/\text{SrTiO}_3$ .

#### 2.4. TRANSPORT DANS LE $\text{SrTiO}_3$ AMORPHE

La seule étude traitant du STO déposé par une technique de pulvérisation est celle menée par Coey *et al.* [COE\_09]. En 2009, ils s'intéressent aux jonctions composées de  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}/\text{STO}$  2,5 nm/  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$  déposées par pulvérisation RF, pour lesquelles ils obtiennent une TMR de 2,0 % à température ambiante après un recuit à 325°C. Des mesures XRD sur des couches de 100 nm de STO ont révélé un STO très peu cristallin voire amorphe, résultat auquel ils s'attendaient puisque la cristallisation du STO nécessite en général soit une croissance à haute température (700°C), soit un traitement thermique après dépôt à haute température (800°C), qui n'est pas envisageable sur des JTM. A la différence du  $\text{CoFeB}$  contenu par les jonctions  $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ , celui contenu par les jonctions  $\text{CoFeB}/\text{STO}/\text{CoFeB}$  ne

## Chapitre 2: Etat de l'art sur les barrières tunnel

cristallisera pas dans l'orientation cristallographique souhaitée, à savoir bcc (001), nécessaire à un effet tunnel cohérent. L'état amorphe du STO et indirectement la mauvaise orientation du CoFeB sont donc les causes d'une TMR faible. Plus généralement, Coey conclut qu'une croissance à basse température du STO sur des électrodes ferromagnétique n'est pas adaptée à l'obtention de TMR élevées.

Le tableau suivant résume les principaux travaux effectués sur le STO en tant que barrière tunnel dans les JTM.

THEORIE	2005	J. Velez	bcc-Co/STO/Co	2000 % pour 7 et 11 MC
	2011-2012	B. Belhadji	bcc-Co/STO/Co	1500 % pour 7 MC et 3000 % pour 9 MC
			bcc-Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> /STO/Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	1900 % pour 7 MC
EPITAXIE ou SIMILAIRES	1996	Y. Lu	LSMO/STO/LSMO	85 % @ 4,2K pour 3 à 6 nm de STO
	1996	J. Z. Sun		100 % @ 4,2K pour 5 nm de STO
	1997	M. Viret		500 % @ 4,2K pour 3 nm de STO
	2001	J. S. Noh		10 Ohm.μm <sup>2</sup> @ 13K pour 2 nm de STO
	2003	M. Bowen		1850 % @ 4,2K pour 2,8 nm de STO
	1999	J. M. De Teresa	LSMO/STO 2,8 nm/Co	-50 % @ 40K
	2010	R. Moubah	CoFe <sub>2</sub> /STO/CoFe <sub>2</sub> (PLD)	3 % @ RT pour 3 nm de STO
PULVERISATION	2009	J. S. Coey	Co <sub>40</sub> Fe <sub>40</sub> B <sub>20</sub> /STO 2,5 nm/Co <sub>40</sub> Fe <sub>40</sub> B <sub>20</sub> , recuit à 325°C	2,0 % @ RT 4 kOhm.μm <sup>2</sup>

## Chapitre 2: Etat de l'art sur les barrières tunnel

On peut conclure ici que les calculs effectués sur les JTM à barrière STO (JTM-STO) prévoient des valeurs de TMR très élevées allant jusqu'à 3000 % dans une jonction constituée par bcc-Co/STO 9MC/bcc-Co. Les premières réalisations de JTM-STO à l'aide de techniques dites épitaxiales confirment partiellement ces résultats et affichent une TMR atteignant les 1850 % (à 4K) dans des jonctions LSMO/STO/LSMO. Jusqu'à présent, la principale limitation dans l'obtention de valeurs de TMR élevées lors de la réalisation de JTM-STO à l'aide de techniques de pulvérisation standards, a été la température de cristallisation du STO, proche des 700°C. La TMR est alors limitée à 2 % à température ambiante.

Aujourd'hui, nous proposons d'utiliser les avantages du dépôt par IBS, notamment une température de cristallisation du STO inhabituellement basse, pour réaliser des jonctions à barrière  $\text{SrTiO}_3$  compatible avec des électrodes magnétiques conventionnelles (non épitaxiées).

## BIBLIOGRAPHIE

### MgO

- [BUT\_01] W. H. Butler *et al.*, Physical Review B 63, 054416 (2001)
- [YUA\_08] S. Yuasa, Journal of Physical Society of Japan 77, 3, 031001 (2008)
- [YUA\_04] S. Yuasa *et al.*, Nature Materials 3, 868 (2004)
- [PAR\_04] S.S.P. Parkin *et al.*, Nature Materials, 3, 862 (2004)
- [WAN\_04] D. Wang *et al.*, IEEE Transactions on Magnetics, 40, 2269 (2004)
- [WEI\_07] H.X. Wei *et al.*, Journal of Applied Physics 101, 09B501 (2007)
- [DJA\_05] D. D. Djayaprawira *et al.*, Applied Physics Letters 86, 092502 (2005)
- [HAY\_06] J. Hayakawa *et al.*, Applied Physics Letters 89, 232510 (2006)
- [TSU\_05] Tsunekawa *et al.*, Applied Physics Letters 87, 072503 (2005)
- [SOU\_10] M. M. C. Souza *et al.*, Journal of Applied Physics 107, 09C702 (2010)
- [IKE\_07] S. Ikeda *et al.*, Applied Physics Letters 93, 082508 (2007) - IEEE Trans. Electronic Devices 54, 991 (2007)
- [IKE\_08] S. Ikeda *et al.*, Applied Physics Letters. 93, 082508C (2008)
- [NAG\_06] Y. Nagamine *et al.*, Applied Physics Letters 89, 162507 (2006)
- [PIN\_08] M. M. Pinarbasi, « *Method for manufacturing a tunnel junction magnetic sensor using ion beam deposition* », US 2008/0152834 A1 (2008)
- [PIN\_11] M. M. Pinarbasi, « *TMR sensor having magnesium/magnesium oxide tunnel barrier* », US007920363 B2 (2011)
- [FRE\_08] P. P. Freitas *et al.*, Journal of Applied Physics 103, 07A905 (2008)
- [FRE\_10] P. P. Freitas *et al.*, IEEE Transactions on Magnetism 46, 6 (2010)
- [FRE\_12] P. P. Freitas *et al.*, Journal of Applied Physics 111, 07C117 (2012)

### SrTiO<sub>3</sub>

- [SIR\_00] A.A. Sirenko *et al.*, AIP Conference Proceedings 35, 1, p201-217 (2000)

- [MUL\_79] K.A. Müller *et al.*, Physical Review B 19, 7, p3593-3602 (1979)
- [BED\_84] J.G. Bednorz *et al.*, Physical review Letters 52, 25, p2289-2292 (1984)
- [UWE\_76] H. Uwe *et al.*, Physical Review B 13, 1, p271-286 (1976)
- [VEL\_05] J.P. Velez *et al.*, Physical review Letters 95, 216601 (2005)
- [OLE\_01] I. Oleinik *et al.*, Physical Review B 65, 020401 (2001)
- [TEZ\_94] Y. Tezuka *et al.*, Journal of Physical Society of Japan 63, 347 (1994)
- [HAS\_11] E.M.J. Hassen *et al.*, Journal of Applied Physics 111, 07C727 (2012)
- [GRU\_86] P. Grünberg *et al.*, Physical review Letters 57, 2442 (1986)
- [PAR\_90] S.S. Parkin *et al.*, Physical review Letters 64, 2304 (1990)
- [SLO\_89] J. C. Slonczewski, Physical Review B 39, 6995 (1989)
- [FAU\_02] J. Faure-Vincent, C. Tiusan, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, Physical review Letters 89, 107206 (2002)
- [LU\_96] Y. Lu *et al.*, Physical Review B 54, R8357 (1996)
- [SUN\_96] J. Z. Sun *et al.*, Applied Physics Letters 69, 3266 (1996)
- [VIR\_97] M. Viret *et al.*, Europhys. Lett. 39, 545 (1997)
- [BOW\_03] M. Bowen *et al.*, Applied Physics Letters 82, 233 (2003)
- [TER\_99] J. M. De Teresa *et al.*, Physical Review Letters 82, 21 (1999)  
J.M. De Teresa *et al.*, Science 286, 507 (1999)
- [GAR\_05] V. Garcia *et al.*, Applied Physics Letters 87, 212501 (2005)
- [JO\_00] M.H. Jo *et al.*, Physical Review B 61, R14905 (2000)
- [NOH\_01] J. S. Noh *et al.*, Applied Physics Letters 79, 233 (2001)
- [MOU\_10] R. Moubah, M. Bowen *et al.*, Physical Review B 82, 024415 (2010)
- [COE\_09] J. S. Coey *et al.*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321, p1009-1011 (2009)
- [GUI\_05] J. Guilan, « *Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> déposées par pulvérisation par faisceau d'ions* », 261 p., Th. : Microélectronique, Grenoble, n° 00141132 (2005)

- [GAR\_09]** K. Garelo, « *Matériaux magnéto-diélectriques en couches minces à forte perméabilité et à forte permittivité pour les applications microondes* », 165 p., Th. : Electronique Des Hautes Fréquences et Optoélectronique, Limoges, n°712009 (2009)
- [GAR\_08]** K. Garelo, B. Viala, M.C. Cyrille, B. Dieny, O. Redon, FR2939955A1 (2008)





## CHAPITRE 3: PROTOCOLE ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre, le protocole suivi tout au long de cet étude est présenté : de l'élaboration de la JTM à sa caractérisation ; des échelles « pleine tranche » à « nanostructuré ». La technique de dépôt et les principaux équipements utilisés sont détaillés ainsi que les techniques de caractérisation du transport.

### SOMMAIRE

---

1. PROTOCOLE .....	76
2. ELABORATION DES EMPILEMENTS .....	77
2.1. <i>Dépôt par pulvérisation par faisceau d'ions</i> .....	77
2.1.1. <i>Le module de dépôt IBS</i> .....	78
2.1.2. <i>Le neutraliseur</i> .....	80
2.1.3. <i>Les cibles</i> .....	80
2.1.4. <i>Le module d'oxydation et le module de nettoyage</i> .....	81
2.2. <i>Les moyens de recuit</i> .....	82
2.2.1. <i>Four de recuit à haute température</i> .....	83
2.2.2. <i>Four de recuit sous champ magnétique</i> .....	83
3. CARACTERISATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT .....	83
3.1. <i>Caractérisation « pleine tranche »</i> .....	84
3.2. <i>Caractérisation après nanostructuration</i> .....	87
BIBLIOGRAPHIE .....	91

### 1. PROTOCOLE

L'élaboration des échantillons se déroule en 2 étapes. La première étape consiste à déposer les empilements par pulvérisation par faisceau d'ions. Les empilements obtenus sont ensuite recuits de 340 à 700°C. Seuls les échantillons destinés à être caractérisés en transport nécessitent d'être recuits sous champ magnétique. Dans ces conditions, le four de recuit sous champ est limité à une température de 400°C. Pour les autres caractérisations (cristallographique, compositionnelle), le champ magnétique n'étant pas nécessaire, il est possible d'utiliser des fours conventionnels montant jusqu'à une température de 1000°C. Dans les deux cas, les recuits doivent être effectués dans un vide secondaire. A ce stade, les jonctions à caractériser peuvent rester « pleine tranche » ou subir un procédé de nanostructuration en salle blanche selon le type de mesure que l'on souhaite effectuer.

Les caractéristiques premières d'une JTM sont la TMR et le RA. Néanmoins, tension de claquage, courant critique et endurance (nombre de cycles) sont autant de caractéristiques qu'il nous importe de connaître afin de comprendre les mécanismes de transport. Les caractérisations structurale et chimique sont également indispensables pour comprendre ces propriétés.

Les jonctions « pleine tranche » peuvent être désormais caractérisées en utilisant une technique de mesures sous pointes récente développée par la société CAPRES S/A (*Copenhagen Applied Research*). En évitant, la nanostructuration qui s'imposait jusqu'alors pour l'accès à l'électrode inférieure, on gagne un temps précieux dans les phases de mise au point des empilements en accédant aux grandeurs TMR, RA et aux cycles R(H). Ces derniers doivent être complétés par les cycles M(H) en utilisant la technique classique du VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*).

La nanostructuration des jonctions demeure néanmoins nécessaire car elle se rapproche de la fabrication des dispositifs réels. Les jonctions seront caractérisées au moyen d'un testeur automatique (VEECO) afin d'obtenir une statistique sur les caractéristiques électriques des jonctions (la tension de claquage, courant critique, endurance...) en plus des propriétés de transport (TMR, RA, R(H)).

La Figure 51 présente le protocole suivi lors de cette étude, de l'élaboration des empilements standards à leur caractérisation.

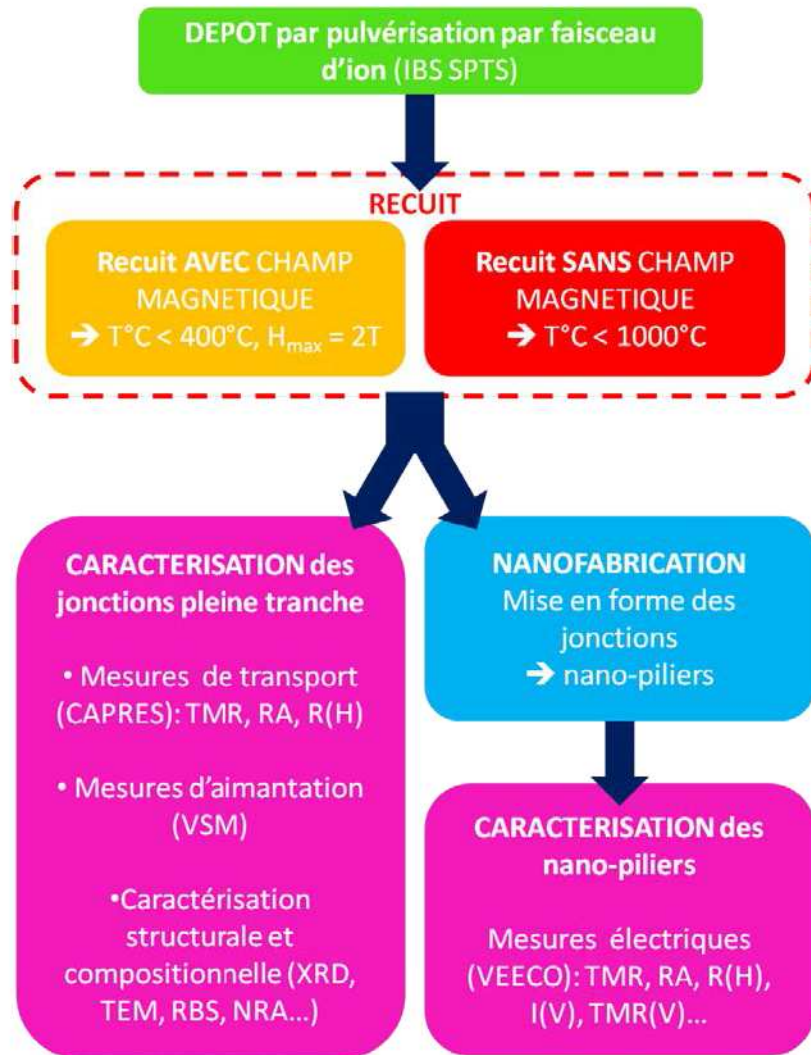


Figure 51- Protocole suivi lors de cette étude : de l'élaboration des échantillons standards à leur caractérisation

Dans ce chapitre, ne seront détaillés que l'élaboration des empilements (dépôt et recuit) et les mesures de transport. Les caractérisations structurales et techniques associées ne seront pas présentées dans ce chapitre, mais dans les chapitres 4 et 5 lors de leurs exploitations. A cette occasion, un bref résumé de la technique sera donné.

## 2. ELABORATION DES EMPILEMENTS

### 2.1. DEPOT PAR PULVERISATION PAR FAISCEAU D'IONS

### Chapitre 3: Protocole et Techniques expérimentales

L'élaboration des JTM commence par le dépôt. La technique choisie est la pulvérisation par faisceau d'ions (IBS pour *Ion Beam Sputtering*).

Historiquement, l'IBS a été inventé par la NASA dans les années 60 pour le dépôt de revêtements optiques pour le spatial (miroirs). La motivation était de répondre à des critères de surface et de pureté et densité des couches que les techniques conventionnelles de dépôt (évaporation et pulvérisation cathodique) ne remplissaient pas. Cette technique s'est ensuite rapidement développée principalement dans le domaine de l'optique puis de l'électronique. Le principal avantage de cette technique est l'apport d'énergie uniquement aux particules déposées (plusieurs eV) du fait l'absence de plasma dans la zone de dépôt. De plus, ceci permet de travailler à des pressions de dépôt très basses ( $< 1.10^{-4}$  mbar). Les couches déposées sont caractérisées par une très bonne adhérence, peu de défauts, une stœchiométrie respectée et une très faible rugosité et une densité élevée. La contre partie à cette dernière sont des couches fortement contraintes. Enfin, cette technique est compatible avec tout type de matériaux (métaux, diélectriques, semi-conducteurs, supraconducteurs...). Ces avantages pour l'optique vaudront quelques décennies plus tard aussi pour la spintronique. En effet, pour cette discipline, la faible vitesse de dépôt inhérente à l'IBS et la qualité des interfaces sont parfaitement adaptées.

Dans cette étude nous utiliserons un bâti conçu pour la production sur plaques de silicium de 200 à 300 mm de diamètre, développé par la société SPTS (devenue Trikon puis SPTS). L'avantage revendiqué par SPTS quand à l'utilisation de l'IBS vs. PVD porte sur la capacité à réaliser de très grandes uniformités sur 200/300 mm ( $< \text{qques } \%$ ), ce qui est particulièrement critique dans la production des MRAM.

Il s'agit donc d'une plateforme technologique comprenant principalement un module de dépôt par IBS, un module d'oxydation et un module de gravure par bombardement ionique (IBE pour *Ion Beam Etching*). Le Léli a fait l'acquisition de cet équipement fin 2008 dans le cadre d'un projet de développement commun avec l'équipementier SPTS. Il s'agit donc d'un prototype industriel, avec lequel tout un travail de développement de procédés doit être réalisé ayant comme objectif final pour l'équipementier, la commercialisation de l'équipement auprès des acteurs du domaine.

Les plaques sont introduites par lot de 25 dans le module d'entrée, chaque plaque est ensuite pré-alignée, amenée au vide de travail dans un petit sas puis introduite dans les différents modules à l'aide d'un robot situé dans le module de transport (cf. Figure 52).

#### 2.1.1. LE MODULE DE DEPOT IBS

### Chapitre 3: Protocole et Techniques expérimentales

L'IBS (cf. Figure 52) utilise une source d'ions pour générer un faisceau d'ions focalisés en direction de la cible à pulvériser. Cette source, ou canon à ions (cf. Figure 53), consiste en une anode et une cathode à haute tension (2-10 kV) qui créent un champ électrostatique à l'intérieur de la source d'ions. En injectant du Xénon directement dans la source d'ions, le gaz ( $\text{Xe}^+$ ) est ionisé et un plasma confiné se crée. Les ions  $\text{Xe}^+$  du plasma sont ensuite accélérés à l'aide de quatre grilles de sorte à diriger ces ions vers la cible c'est-à-dire vers le matériau que l'on souhaite déposer comme le montre la Figure 53. Des atomes de la cible sont arrachés par transfert de moment cinétique entre les ions accélérés et les atomes de la cible. Ces atomes vont venir ensuite se déposer sur le substrat avec une grande énergie du fait d'absence de collisions secondaires. Par ailleurs, pour garantir une bonne uniformité des couches, le substrat est en rotation devant la cible et il est également possible de l'incliner par rapport au flux d'atomes incidents.

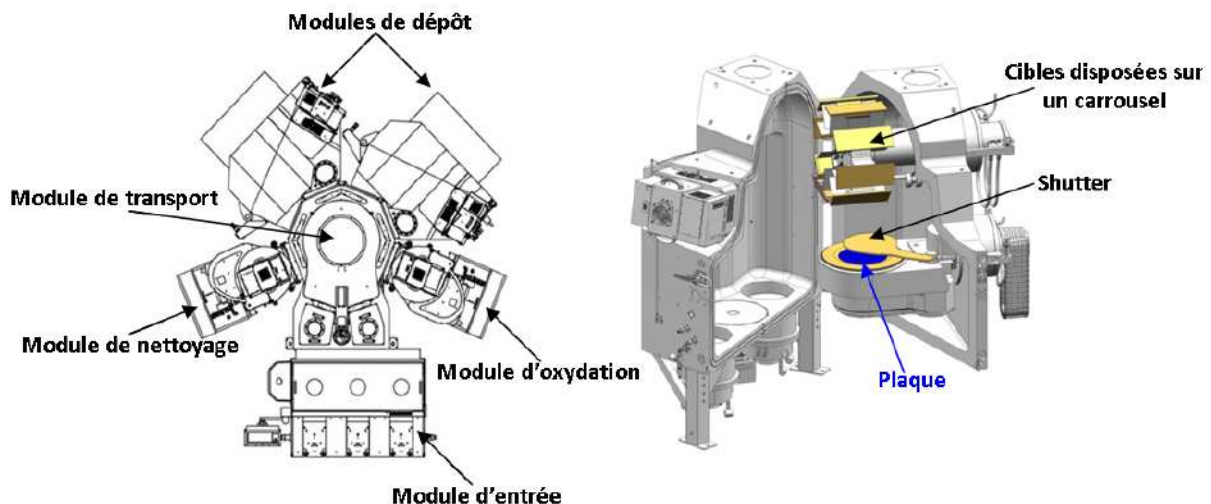


Figure 52 - Schéma de l'équipement et de la chambre de dépôt. L'équipement dont nous disposons ne possède qu'un seul module de dépôt.

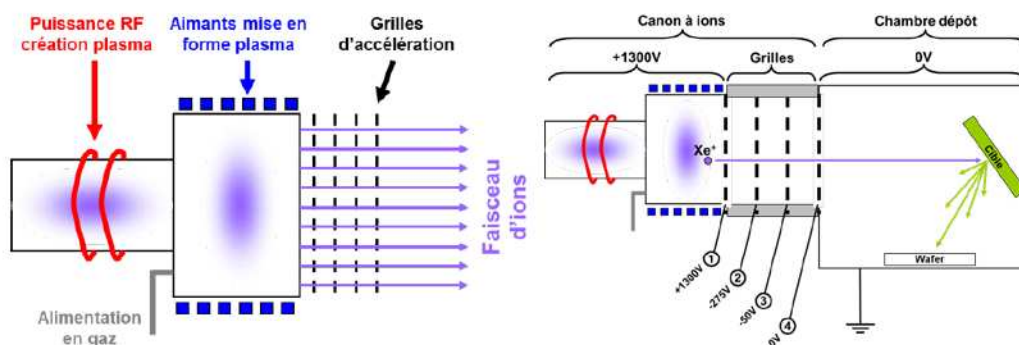


Figure 53 - Schéma du canon à ions et du dispositif d'accélération des ions.

### Chapitre 3: Protocole et Techniques expérimentales

Parmi les avantages déjà cités de cette technique, le bâti SPTS s'avère performant en uniformité ( $\leq 0.5\%$  en 200 mm), en qualité de surface (rugosité  $RMS \leq \text{\AA}$ ), en très faible contamination. De plus, du fait de l'absence totale de rayonnement thermique, cette machine s'est avérée capable de traiter des substrats organiques dans les mêmes conditions que le silicium. Enfin, une particularité de L'IBS SPTS réside dans le contrôle de vitesses de dépôt exceptionnellement faibles (cf. Tableau 1) pour les JTM comparées aux autres machines industrielles existantes (ANELVA, SINGULUS ...) fonctionnant en PVD.

En revanche, ce bâti et en particulier le canon nécessite beaucoup de maintenance afin de garder la source d'ions en état de fonctionnement (nettoyage de la cloche, changement des grilles d'extraction...).

#### 2.1.2. LE NEUTRALISEUR

Le faisceau incident étant composé d'ions, des charges sont susceptibles de se former à la surface des cibles. Si ces dernières sont métalliques, les charges s'évacuent naturellement. Par contre lorsque les cibles sont de nature céramique ou diélectrique (isolantes), ces charges peuvent générer des arcs électriques et endommager les cibles. Afin de pouvoir pulvériser des cibles céramiques, il est donc nécessaire de pouvoir neutraliser les charges. En règle générale, un second faisceau d'ion est placé à l'intérieur de la chambre afin de neutraliser le faisceau incident. Le bâti SPTS était dépourvu de neutraliseur à l'origine, ce qui n'était pas compatible avec cette étude, les cibles de STO n'existant que sous forme céramique. L'équipementier a imaginé une autre solution, installée à l'extérieur de l'équipement, évitant ainsi des modifications trop lourdes pour l'équipement. Il consiste en un boîtier électrique relié à la boîte d'alimentation du canon. L'alimentation de la source d'ions est coupée par intermittence grâce à des relais situés au niveau des grilles laissant ainsi le temps aux charges de se neutraliser naturellement. Le type de neutraliseur est caractérisé par deux grandeurs qui sont sa fréquence (allant de 10 à 50 kHz) et son rapport cyclique (défini par le rapport entre la durée pendant laquelle la source d'ions est alimentée et la durée où elle ne l'est pas, allant de 20 à 90 %). Ce système a été qualifié pour la première fois sur des cibles MgO et STO céramiques pour les JTM.

#### 2.1.3. LES CIBLES

Les matériaux à disposition dans le module de dépôt sont au nombre de huit:  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{43}\text{B}_{14}$ ,  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ , Mg, Ta, Ru, Cu, PtMn, et  $\text{SrTiO}_3$ . Il est également possible de déposer du CuN et



### Chapitre 3: Protocole et Techniques expérimentales

TaN en injectant de l'azote dans la chambre lors du dépôt. La pression avant dépôt est de  $6.10^{-8}$  Torr. Le dépôt des couches magnétiques est fait sous un champ magnétique de 100 Oe appliqué dans la direction du *notch* de la plaque 200 mm.

Les vitesses de dépôt en fonction de la différence de potentiel aux bornes des grilles d'extraction, de l'intensité du courant faisceau ainsi que l'uniformité, la densité et la résistivité « carré » des matériaux utilisés sont listées dans le tableau suivant :

\*Résistivité trop élevée pour l'appareil de mesure

Matériau	Vitesse de dépôt (en nm.s <sup>-1</sup> )	Tension de grille (V)	Intensité du faisceau (mA)	Non-uniformité $\sigma$ (%)	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	Résistivité carré (Ohm/sq)
Ta	0.0685	1300	222	0.5	16,279	62,58
TaN	0.0142	850	134	0.843	14	63,80
Ru	0.0980	1300	222	0.227	12,4	8,09
CuN	0.1769	1300	200	0.5	7,528	0,95
PtMn (AF)	0.1109	1300	222	0.4	14,4	53,01
Co <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> (FM)	0.1056	1300	222	0.501	8,487	3,44
Co <sub>43</sub> Fe <sub>43</sub> B <sub>14</sub> (FM)	0.0928	1300	222	0.477	8,067	33,76
SrTiO <sub>3</sub>	0.0115	800	134	0.492	4,3	— *
SrTiO <sub>3</sub>	0.0019	400	67	0.123	4,4	— *
Mg	0.1080	850	134	0.39	1,862	3.17

Tableau 1 - Vitesse de dépôt, non-uniformité, densité et résistivité des matériaux déposés par IBS en fonction de la tension aux bornes des grilles d'extraction et de l'intensité du faisceau.

La tension mentionnée dans ce tableau est la différence de potentiel aux bornes des grilles d'accélération servant à accélérer les ions de la source d'ions vers la cible à pulvériser.

La mesure de la non-uniformité est faite sur des dépôts de 30 nm sur des plaques de 200 mm de diamètre. La caractérisation a consisté à mesurer la résistivité carré sur plusieurs points de la plaque. Le STO étant trop résistif, la caractérisation a consisté à effectuer des mesures d'épaisseur par réflectométrie aux rayons X (XRR).

#### 2.1.4. LE MODULE D'OXYDATION ET LE MODULE DE NETTOYAGE



### Chapitre 3: Protocole et Techniques expérimentales

Le module d'oxydation comprend un porte-substrat tournant placé en vis-à-vis d'un canon à ions identique à celui présent dans le module de dépôt. Un mélange d'argon et d'oxygène est injecté dans le canon dans le module d'oxydation.

Dans le module d'oxydation, trois modes d'oxydation sont possibles :

- l'oxydation ionique où l'on extrait des ions  $O^-$  du canon,
- l'oxydation radicalaire où aucune tension n'est appliquée sur la grille d'extraction (les radicaux  $O\bullet$  sont libérés avec une très faible énergie cinétique dans la chambre),
- l'oxydation naturelle où un flux d'oxygène gazeux est directement injecté dans la chambre.

Le bombardement direct de la barrière par les ions d'argon lors du procédé d'oxydation ionique, présente un trop fort risque d'endommagement de la barrière. L'oxydation ionique n'a donc pas été retenue. Dans cette étude, deux modes d'oxydation seront utilisés : **l'oxydation radicalaire et l'oxydation naturelle.**

Avant tout dépôt, il est d'usage de procéder à une étape de nettoyage afin de débarrasser le substrat de silicium des contaminants présents en surface. Ainsi, le module de nettoyage est composé d'un canon à ion en face duquel le substrat en rotation est directement positionné. Le substrat est alors bombardé à l'aide d'ions d'argon de faible énergie afin de débarrasser la surface de la plaque des impuretés ou des couches passivantes d'oxyde qui se sont formées lors des passages des plaques à l'air.

Le module de nettoyage verra sa fonction détournée au cours de cette étude afin de servir de module de gravure (cf. Chapitre 5).

## 2.2. LES MOYENS DE RECUIT

Dans la plupart des procédés, un recuit est nécessaire afin de guérir les défauts induits par le dépôt, relaxer les contraintes résiduelles aux interfaces et dans les couches, améliorer la qualité cristallographique. Nos empilements n'échappent pas à cette règle d'autant plus que l'IBS conduit à des couches plus contraintes et plus amorphes que la PVD classique ; après l'étape de dépôt, un recuit est donc systématiquement effectué.

Pour cela, deux types de fours de recuit sont à notre disposition : un four standard allant jusqu'à  $1050^\circ\text{C}$  et un four de recuit sous champ magnétique limité à  $400^\circ\text{C}$ . L'étude des propriétés de transport nécessite l'application d'un champ magnétique lors du recuit. En revanche, pour l'étude de propriétés structurales, et notamment la détermination des températures de cristallisation, l'application d'un champ magnétique lors du dépôt n'est pas nécessaire.

### 2.2.1. FOUR DE RECUIT A HAUTE TEMPERATURE

Le premier four de recuit (Actémium) fonctionne par chauffage par résistance. La température de recuit peut atteindre 1050°C avec une rampe de montée allant de 2 à 10°C/min. Le recuit et la descente en température peuvent se faire soit sous vide, soit sous flux de gaz (Argon, Azote ou Oxygène). Le vide avant recuit est de  $2.10^{-5}$  Torr et d'environ  $2.10^{-6}$  Torr lors du recuit. Aucun champ magnétique n'est appliqué lors du recuit. Il est compatible avec des plaques 200 mm (25 plaques maximum) ou des échantillons de plus petite taille.

### 2.2.2. FOUR DE RECUIT SOUS CHAMP MAGNETIQUE

Le second four de recuit (Magnetic Solutions) fonctionne également par chauffage par résistance. La température de recuit peut varier de 150°C à 450°C avec une rampe de montée pouvant aller de 3 à 6°C/min. La descente en température se fait soit sous vide, soit sous flux de gaz. Le vide avant recuit est de  $5.10^{-6}$  Torr. Il est compatible avec des plaques 200mm uniquement (15 plaques à la fois). Le champ appliqué lors du recuit peut varier de 25 mT à 2 T et peut être appliqué avec un angle variable par rapport à la direction du *notch* de la plaque. Il est possible d'appliquer ce champ dans le plan de la plaque ou perpendiculairement à la plaque.

## 3. CARACTERISATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT

Les caractéristiques importantes d'une JTM sont la TMR, et le RA. La méthode standard pour mesurer ces grandeurs consiste à fabriquer des jonctions tunnel d'une taille inférieure au micron, avec des contacts électriques au niveau des électrodes se situant de part et d'autre de la barrière. Ceci nécessite un grand nombre d'étapes technologiques, coûteuses en temps et en effort. Par ailleurs, certains défauts induits par la mise en forme des jonctions, tels que les redépôts, sont impossibles à différencier des défauts liés au procédé de dépôt.

Ainsi, la mesure 4 pointes ou méthode de mesure par courant tunnel dans le plan a été développée par Worledge *et al.* <sup>[WOR\_03]</sup> pour mesurer la TMR et le RA de JTM pleine tranche ce qui permet de s'affranchir des étapes technologiques permettant de définir des jonctions

à l'échelle microscopique. C'est une méthode rapide ne nécessitant qu'une adaptation de l'empilement minime. Elle est aujourd'hui industrialisée par la société CAPRES S/A.

Les deux types de caractérisation du transport sur les échantillons « plein tranche » au CAPRES et nanostructurés au VEECO sont présentés dans les paragraphes suivants.

#### 3.1. CARACTERISATION « PLEINE TRANCHE »

La caractérisation « pleine tranche » au CAPRES consiste à faire des mesures de résistivité 4 pointes en faisant varier le champ magnétique local appliqué à l'échantillon mesuré (jusqu'à 300 Oe environ). Le principe de la mesure 4 pointes consiste à appliquer 4 pointes identiques, alignées, régulièrement espacées sur l'échantillon, à faire passer un courant entre les deux pointes aux extrémités et à mesurer la tension résultante entre les pointes centrales (cf. Figure 54).

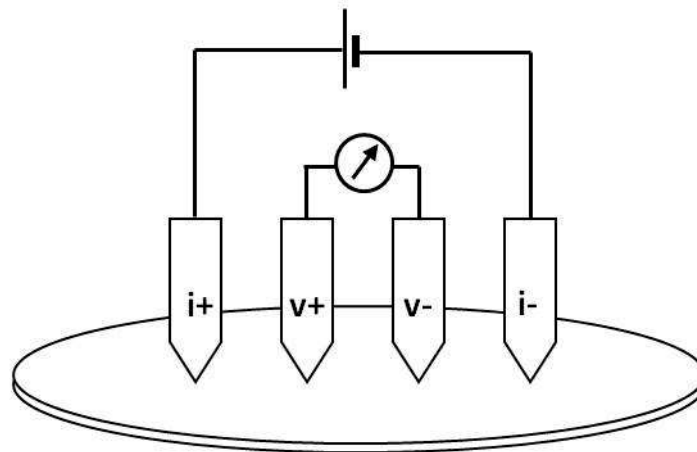


Figure 54 - Principe de fonctionnement d'une mesure 4 pointes.

Différents espacements de pointes sont utilisés (par exemple de 1.5  $\mu\text{m}$  à 18  $\mu\text{m}$ ) afin de scruter une profondeur plus ou moins importante de matériau et avoir accès par modélisation et calculs à la résistivité perpendiculaire de l'empilement de couches magnétiques, en utilisant comme paramètres : MR, RA,  $R_{\text{top}}$ , la résistance de l'électrode supérieure, et  $R_{\text{bottom}}$ , la résistance de l'électrode inférieure. Lors de la mesure réelle, ce ne sont donc pas 4 pointes qui sont mises en contact avec l'échantillon mais 12 pointes. Plusieurs combinaisons de 4 pointes parmi ces 12 pointes sont utilisées afin d'avoir une mesure de résistivité à différents espacements. Du fait des dimensions et des résistivités des empilements mesurés les espacements des pointes sont très faibles (microniques).



Figure 55 – Dispositif de mesure des propriétés de transport des jonctions « plein tranche » : le CAPRES.

Le point important de cette méthode est de placer les pointes à des espacements appropriés. En effet, en supposant que  $L \gg x \gg W$  (où  $L$  est la longueur de la plaque,  $W$ , son épaisseur et  $x$ , l'espacement entre les pointes), nous pouvons modéliser la jonction par quatre résistances :

- deux résistances horizontales liées aux électrodes inférieure et supérieure,
- et deux résistances verticales liées à la barrière.

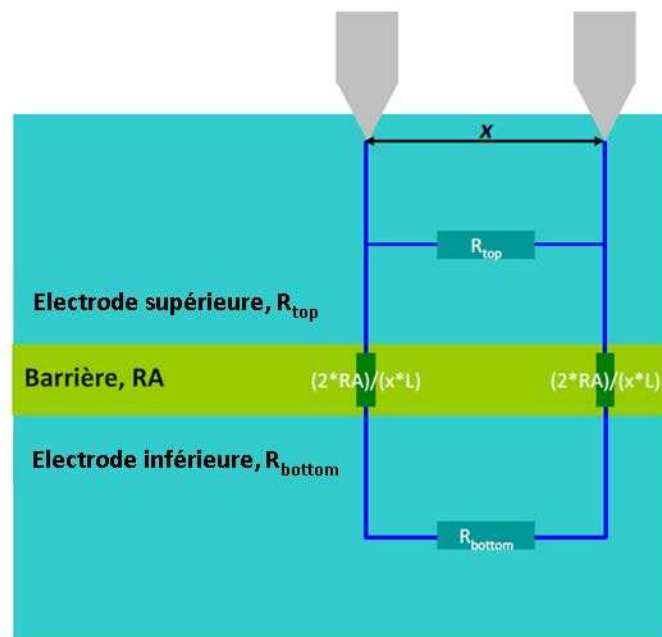


Figure 56 - Schéma équivalent des résistances des couches.

Lorsque deux pointes sont très proches, le courant traverse préférentiellement l'électrode supérieure, puisque la résistance de la barrière est élevée. A l'opposé, si les pointes sont trop éloignées, la résistance de la barrière est quasi-nulle, le courant passe également dans l'électrode inférieure et la résistance totale correspond à deux résistances en parallèle : celle de l'électrode supérieure et celle de l'électrode inférieure. A des distances intermédiaires, une certaine quantité de courant traverse la barrière, le modèle à considérer est donc l'électrode supérieure en parallèle avec l'électrode inférieure, elle-même en série avec les résistances modélisant la barrière. La tension mesurée dépend donc du RA de la jonction, de la résistivité des électrodes et de la distance entre les pointes.

Après traitement numérique de ces données, il est possible de remonter au RA de la barrière. Pour estimer la TMR, on calcule le RA pour deux valeurs du champ magnétique appliqué permettant d'accéder aux deux configurations parallèle et antiparallèle des aimantations des électrodes magnétiques.

La Figure 57 montre un exemple de ce type de mesure où l'on compare les données et le modèle pour juger de la qualité du résultat.

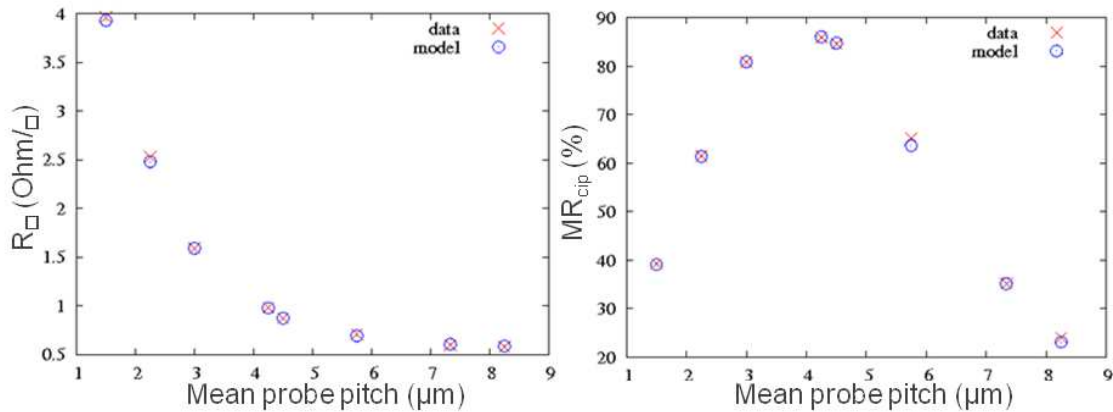


Figure 57 - Résistance et MR calculés en fonction de l'espacement inter-pointes, utilisant le modèle de référence (cercle) et la solution exacte (croix).

Le choix des résistances  $R_T$  et  $R_B$  est fonction du RA à mesurer et des espacements entre pointes disponibles sur la tête de mesure (qui en compte généralement 8). Par exemple sur une tête type « 007 » les espacements varient entre 1,5 μm et 18,3 μm. Si on souhaite que le pic soit au centre de la gamme soit à 9 μm on doit choisir  $R_T + R_B$  tel que :

$$R_T + R_B = \frac{RA}{\lambda^2}$$

où  $\lambda$  est la valeur de l'espacement entre pointe.

Pour un RA visé de  $200 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  et un  $\lambda = 3.6 \mu\text{m}$  (valeur calculée pour que le pic soit à  $9 \mu\text{m}$  sachant que celui-ci est situé à  $2,5 \cdot \lambda$ ), on obtient  $R_T + R_B = 15,4 \text{ Ohm/sq}$ . Enfin pour obtenir un bon signal on choisit  $R_T$  et  $R_B$  tels que  $R_T/R_B > 3$ .

#### 3.2. CARACTERISATION APRES NANOSTRUCTURATION

La deuxième possibilité après les étapes de dépôt et de recuit, est de nanostructurer les échantillons. Le procédé de nanostructuration a pour but de graver des couches « pleine tranche » en pilier de taille submicronique, de graver une électrode qui permette d'avoir un accès électrique à la base du pilier, et enfin de créer une électrode supérieure pour pouvoir connecter le haut du pilier. Les détails de ce procédé sont présentés dans le Chapitre 4.

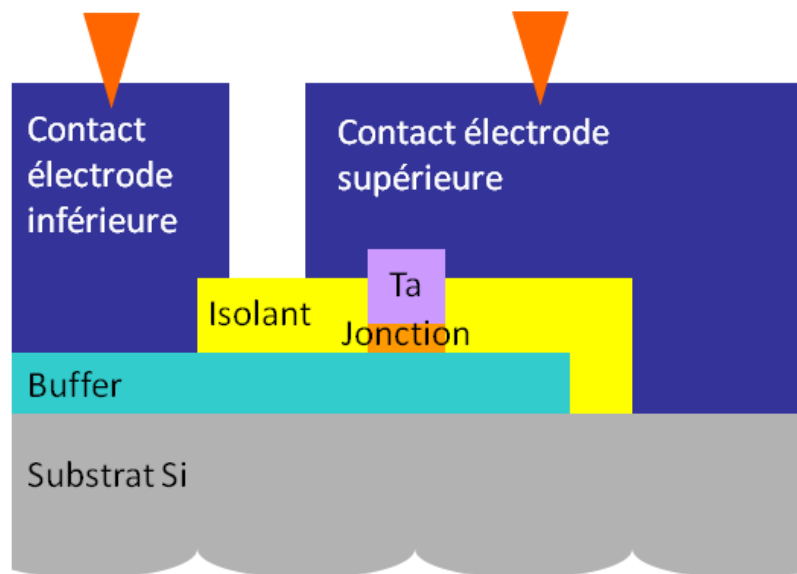


Figure 58 - Schéma d'un pilier contacté

Le testeur automatique et programmable utilisé ici est un équipement de la marque VEECO (cf. Figure 59) permettant une mesure quasi-statique en mode 4 pointes de la magnéto-résistance. Le champ magnétique maximum appliqué est de 1 kOe. La mesure est faite selon l'axe facile défini lors des recuits sous champ. Il est possible d'appliquer une tension ou un courant constant aux bornes des jonctions. Ici, on applique une tension constante de 40 mV. Il est préférable de réaliser la mesure à tension constante et non à

### Chapitre 3: Protocole et Techniques expérimentales

courant constant pour ne pas atteindre la tension de claquage dans le cas de grosses variations de résistance de la jonction.

La variation de la résistance permet d'extraire les paramètres électriques et magnétiques pour caractériser les dispositifs.

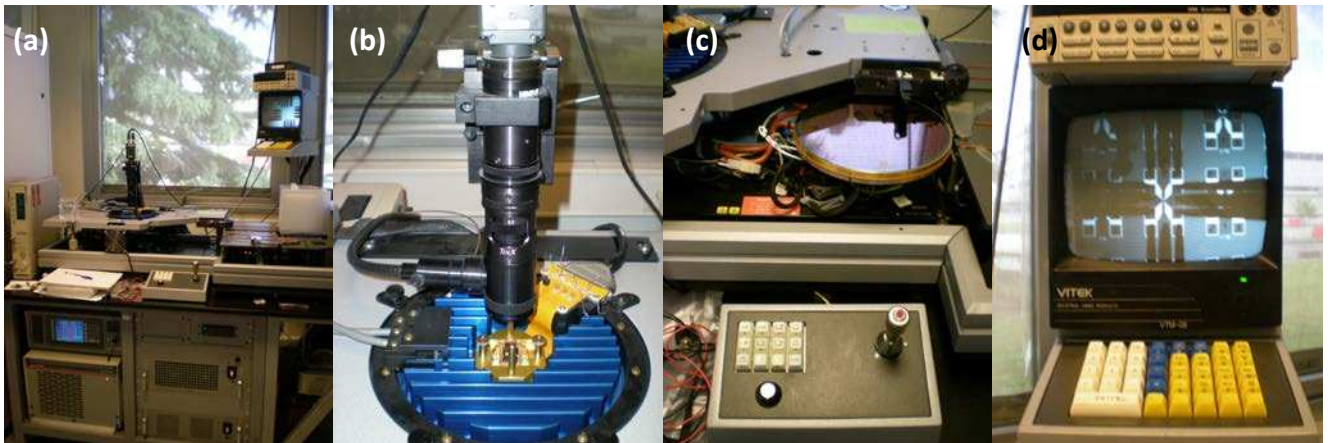


Figure 59 - (a) Testeur automatique VEECO - (b) carte à pointe et caméra - (c) wafer posé sur le plateau - (d) moniteur affichant les pointes sur un motif à mesurer.

Les dispositifs mesurés ici sont des jonctions de forme circulaire ayant un diamètre de 80, 100, 120, 150 et 200 nm pour les dispositifs RF et 100, 200, 300, 400 et 500 nm pour les dispositifs DC.

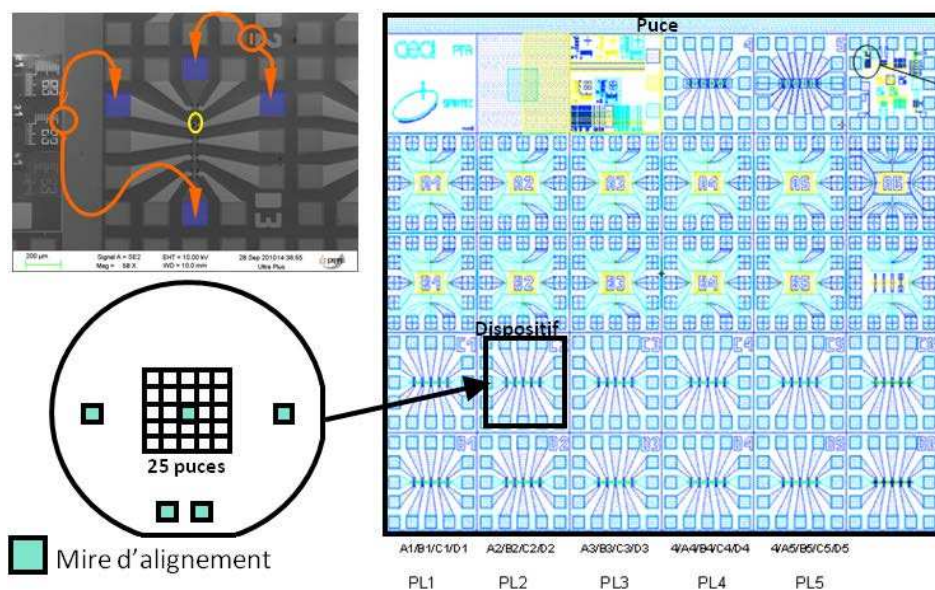


Figure 60 - Schéma de la plaque, de la puce, du dispositif, de la jonction et de la mesure après nano-fabrication.



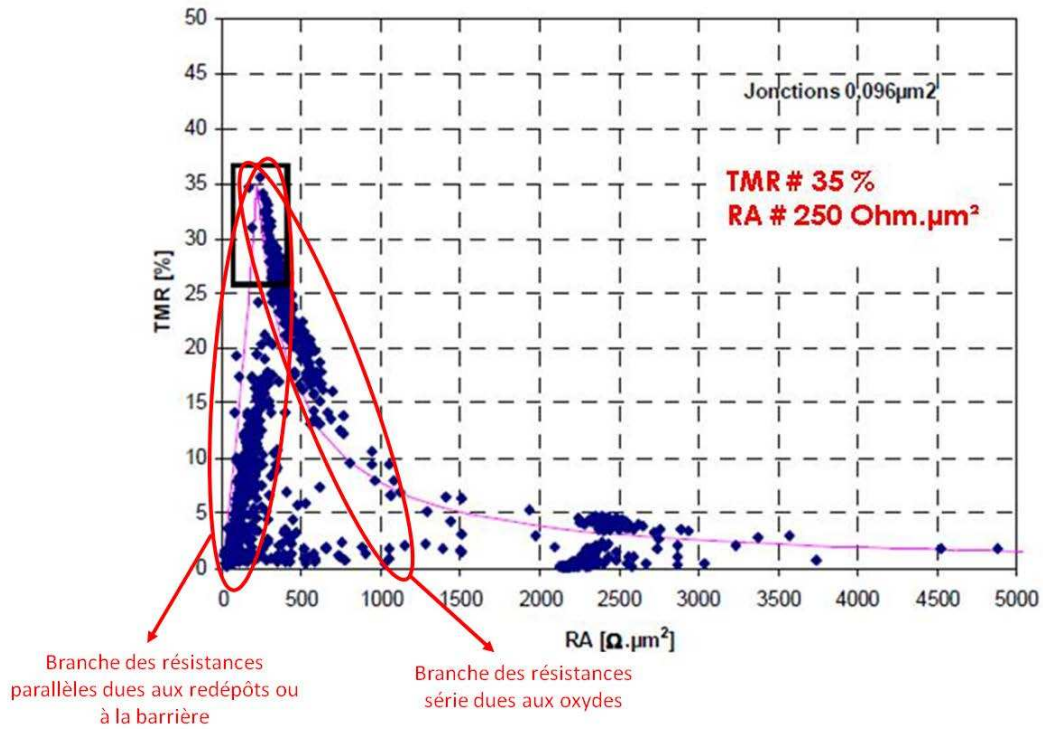


Figure 61 - Exemple de mesure VEECO sur une jonction à barrière MgO.

Le résultat de la mesure VEECO est une statistique de points, telle que celle présentée à la Figure 61. La branche de gauche est la signature des résistances parallèles dues aux redépôts lors du procédé de fabrication ou à une barrière de mauvaise qualité. La branche de droite, quant à elle, correspond à la signature des résistances séries dues aux oxydes qui peuvent se former aux interfaces. A partir de la distribution de la TMR en fonction du RA, il est possible de remonter aux valeurs caractéristiques de la TMR et du RA de la jonction en prenant l'intersection de ces deux branches obtenues grâce à la formule suivante :

Équation 2

$$TMR = \begin{cases} \frac{TMR_{no\ min\ ale}}{1 + \left( \frac{RA_{no\ min\ al}}{RA} - 1 \right) (1 + TMR_{no\ min\ ale})} & si\ RA < RA_{no\ min\ al} \\ \frac{TMR_{no\ min\ ale} \times RA_{no\ min\ al}}{RA} & si\ RA > RA_{no\ min\ al} \end{cases}$$

Cette formule traduit le fait que tous les points situés en dessous du  $RA_{nominal}$  ont au moins une résistance parallèle due aux redépôts et tous les points situés au dessus du  $RA_{nominal}$  ont



### Chapitre 3: Protocole et Techniques expérimentales

au moins une résistance série due aux oxydes. La technologie est optimisée lorsque la majorité des points est située au niveau de l'intersection des deux branches.

En plus de fournir les propriétés de transport, de se rapprocher des tailles des dispositifs réalisés dans l'industrie, la nanostructuration et le test automatique permettent également d'accéder à des grandeurs telles que la tension de claquage ou le courant critique, ainsi que de faire des études statistiques...

## BIBLIOGRAPHIE

**[WOR\_03]** D. C. Worledge *et al.*, Applied Physics Letters 83, 1, p83-85 (2003)



## CHAPITRE 4: JONCTIONS TUNNEL MAGNETIQUES MgO PAR IBS

Le **chapitre 4** traite de l'élaboration des JTM à barrière MgO déposées par IBS. L'objectif est de se comparer à l'état de l'art et d'évaluer le potentiel de l'IBS par rapport à celui de la PVD sur un système établi. Nous allons mettre au point ici un empilement de référence, à portée générique, qui va servir d'abord à la caractérisation des JTM à barrière MgO. Cet empilement sera ensuite repris pour comparaison avec les JTM à barrière STO. Les paramètres importants influant sur les propriétés de transport des JTM sont identifiés.

### SOMMAIRE

---

1. ELABORATION DE LA STRUCTURE DE REFERENCE .....	94
1.1. <i>Couche piégée</i> .....	94
1.1.1. <i>Le couplage RKKY</i> .....	94
1.1.2. <i>Le couplage d'échange AF/FM</i> .....	96
1.2. <i>Empilement de référence final</i> .....	97
2. PROPRIETES DE TRANSPORT DES JTM-MgO « PLEINE TRANCHE » .....	100
2.1. <i>Oxydation radicalaire</i> .....	100
2.1.1. <i>Protocole de l'oxydation radicalaire</i> .....	100
2.1.2. <i>Résultats</i> .....	101
2.2. <i>Oxydation naturelle</i> .....	105
2.2.1. <i>Protocole de l'oxydation naturelle</i> .....	105
2.2.2. <i>Résultats</i> .....	106
3. PROPRIETES STRUCTURALES ET COMPOSITIONNELLES DES JTM-MgO .....	110
3.1. <i>Diffraction par rayons X</i> .....	110
3.2. <i>Microscopie électronique en transmission haute résolution</i> .....	111
4. PROPRIETES DE TRANSPORT DES JTM-MgO « NANOSTRUCTUREES » .....	113
4.1. <i>Description du procédé et mise en évidence des étapes critiques</i> .....	114
4.2. <i>Validation du procédé</i> .....	121
5. CONCLUSION .....	123
BIBLIOGRAPHIE .....	125

## 1. ELABORATION DE LA STRUCTURE DE REFERENCE

L'empilement choisi se base sur ce qui a été réalisé dans la littérature. Les meilleurs résultats obtenus par pulvérisation cathodique l'ont été sur le système type CoFeB/MgO/CoFeB (cf. Chapitre 2). Les couches libre et piégée restent à être définies.

### 1.1. COUCHE PIEGEE

Plusieurs possibilités s'offrent à nous pour réaliser la couche piégée. Elle doit avoir un champ coercitif très différent de celui de la couche libre et ne doit pas perturber le comportement de cette dernière par interaction dipolaire. Dans la littérature, l'empilement le plus couramment utilisé est composé d'un antiferromagnétique synthétique (SAF) exploitant l'effet RKKY et piégé par un antiferromagnétique à base de Mn. Ce type de couche piégée (AF/SAF) remplace aujourd'hui avantageusement la simple couche AF/FM dans quasiment tous les systèmes en annulant les risques d'interaction dipolaire avec la couche libre.

#### 1.1.1. LE COUPLAGE RKKY

Le couplage RKKY (Ruderman – Kittel – Kasuya – Yoshida)<sup>[YAF\_87]</sup> intervient dans les empilements constitués de deux couches ferromagnétiques (FM) séparées par un métal non magnétique (NM) de faible épaisseur : FM/NM/FM. Il s'agit d'un effet quantique où les électrons présents dans le métal, acquièrent une faible polarisation en spin au contact des couches ferromagnétiques qui se trouvent de part et d'autre du métal. Cette polarisation décroît en norme à mesure que l'on s'éloigne de l'interface ferromagnétique/métal tout en subissant une oscillation, qui s'explique par le caractère ondulatoire de l'électron (cf. Figure 62).

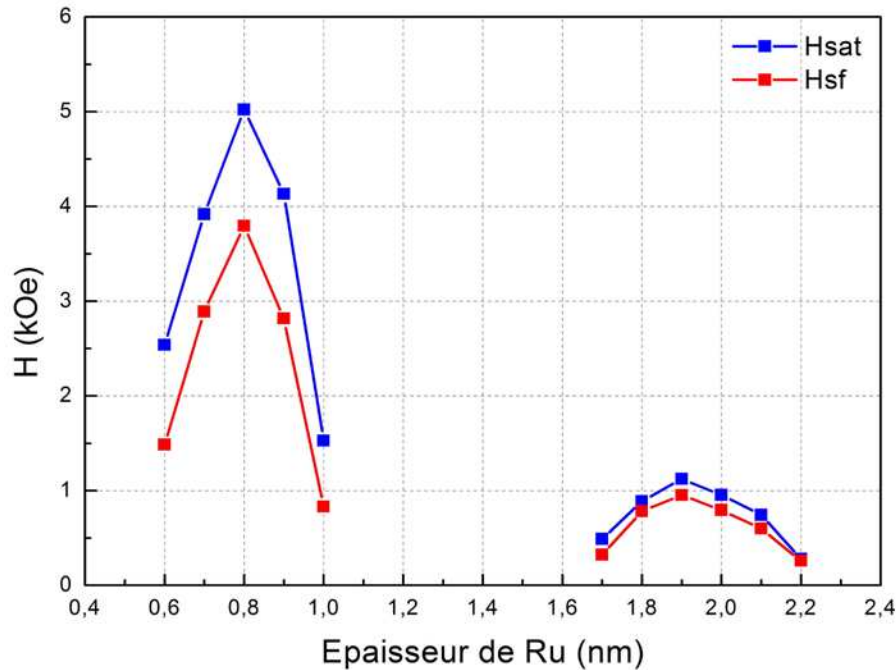


Figure 62 - Champ de saturation et champ de spin flop en fonction de l'épaisseur de ruthénium dans un SAF composé de  $CoFe(2,5) / Ru(x) / CoFeB(2)$  (nm) déposé dans le bâti SPTS et recuit à  $340^\circ\text{C}$  sous champ.

Ici, nous repartons du système connu  $CoFe/Ru/CoFeB$  mais réalisé maintenant dans l'IBS SPTS. Les champs de spin flop ( $H_{sf}$ ) et de saturation ( $H_{sat}$ ), caractéristiques du couplage RKKY, sont reportés sur la Figure 62 en fonction de l'épaisseur de ruthénium. Le couplage RKKY est de nature antiferromagnétique pour des épaisseurs de  $Ru$  comprises entre  $0,45$  et  $1,2 \text{ nm}$  et entre  $1,6$  et  $2,3 \text{ nm}$ . Le couplage est maximum pour une épaisseur de  $0,85 \text{ nm}$  de  $Ru$ .

L'insertion de ruthénium amorphe a pour intérêt de mieux préserver l'état naturellement amorphe de l'électrode de  $CoFeB$  qui est garant du processus de cristallisation des barrières  $MgO$ . On rappelle que les électrodes de  $CoFeB$  cristallisent en bcc (001) dans un second temps depuis l'interface avec la barrière, par épitaxie solide depuis l'interface  $MgO/CoFeB$ .

Lee *et al.* ont étudié l'impact du  $Ru$  dans la couche piégée en comparant deux structures :  $CoFe/Ru/CoFeB$  et  $CoFe/CoFeB$ . Ils concluent que la présence de ruthénium entre le  $CoFe$  et le  $CoFeB$  améliore la TMR<sup>[LEE\_06]</sup>, empêche le  $CoFeB$  de cristalliser suivant le réseau du  $CoFe$  (110), diminue la rugosité induite par les couches inférieures et joue le rôle de barrière de diffusion au  $Mn$  (AF). Le caractère naturellement amorphisant de l'IBS va dans les sens d'augmenter avantageusement ces effets.

### 1.1.2. LE COUPLAGE D'ÉCHANGE AF/FM

Les couches piégées SAF sont généralement « durcies » par l'ajout d'une couche d'alliage antiferromagnétique qui exploite le couplage d'échange interfacial AF/FM (FM étant ici le CoFe). Ce couplage est lié à l'interaction d'échange entre spins qui apparaît à l'interface d'une couche ferromagnétique et d'une couche antiferromagnétique<sup>[MEI\_57]</sup>. Il a pour effet connu de créer un champ d'échange (*exchange bias field* en anglais) sur la couche ferromagnétique décalant son cycle hystérésis selon l'axe des champs.

Le mécanisme a été décrit par Nogués<sup>[NOG\_99]</sup> et est repris ici. Lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué à une température  $T$  comprise entre  $T_N$  (température de Néel du matériau antiferromagnétique) et  $T_C$  (température de Curie du matériau ferromagnétique), les spins de la couche ferromagnétique s'alignent avec ce champ extérieur alors que les spins de la couche antiferromagnétique sont dans des directions aléatoires. Si le système est refroidi à une température  $T < T_N$  en présence d'un champ magnétique extérieur, les spins de la couche antiferromagnétique qui sont situés à l'interface s'alignent selon l'orientation des spins de la couche ferromagnétique de l'interface. Les autres spins de la couche antiferromagnétique s'alignent de façon à avoir une aimantation résultante nulle. Si le champ extérieur est inversé à  $T < T_N$ , les spins de la couche ferromagnétique commencent à tourner. En revanche, les spins de la couche antiferromagnétique à l'interface exercent un couple microscopique sur les spins de la couche ferromagnétique s'opposant au retournement de l'aimantation. Le champ coercitif nécessaire pour retourner l'aimantation d'une couche ferromagnétique en contact avec une couche antiferromagnétique est donc plus important que dans le cas d'une couche ferromagnétique isolée. Si le champ magnétique extérieur est ramené dans sa position initiale, les spins de la couche ferromagnétique vont commencer à tourner à un champ plus petit que dans le cas précédent du fait de l'interaction avec les spins de la couche antiferromagnétique qui exercent maintenant un couple dans la même direction que le champ extérieur. La température, inférieure à  $T_N$ , où les deux couches magnétiques sont couplées est appelée température de blocage. Ce type de mécanisme est utilisé pour piéger l'aimantation de la couche de référence dans une JTM.

Par souci de comparaison avec l'état de l'art, nous choisissons l'alliage PtMn comme couche AF. L'épaisseur choisie est de 20 nm ce qui correspond classiquement au plus fort du couplage AF. Le sens du couplage AF est déterminé par le sens du champ appliqué lors du dernier recuit vu par le PtMn. Nous confirmons par ailleurs que la température de recuit minimum pour laquelle on observe un couplage AF est d'environ 265°C qui est très proche de la température de blocage connue du PtMn.

## Chapitre 4: Jonctions tunnel magnétiques MgO par IBS

Pour conclure, le choix de l'empilement de la couche piégée est le suivant : PtMn (20) / CoFe (2,5) / Ru (0,85) / CoFeB (2) (en nm).

### 1.2. EMPILEMENT DE REFERENCE FINAL

Après avoir défini l'empilement de la couche piégée, nous passons à celui de la couche libre. Dans notre étude, nous avons choisi de réduire cette dernière à sa plus simple expression : l'électrode de CoFeB (3 nm) afin de rester sur un schéma d'interface CoFeB/MgO/CoFeB le plus simple possible. L'empilement magnétique complet est donc constitué par : PtMn (20) / CoFe (2,5) / Ru (0,85) / CoFeB (2) / MgO (variable) / CoFeB (3) (en nm).

Cet empilement est déposé sur des substrats de silicium de 200 mm de diamètre, préalablement oxydés par voie thermique afin d'assurer une isolation électrique avec la jonction et un état de surface de départ très faiblement rugueux.

Des couches de croissance : Ta (3) / CuN (30) / Ta (5) (nm), et de protection : Ta (5) / Ru (7) (en nm), sont ajoutées de part et d'autre de l'empilement magnétique. Elles ont plusieurs fonctions:

- Ta (couche de croissance) : Favoriser des orientations cristallines,
- Ta (couche de protection) : Protéger de l'oxydation grâce au Ta,
- CuN : Adapter les résistances des électrodes supérieures et inférieures aux mesures de transport au CAPRES (cf. Chapitre 3),
- Ru (couche de protection): Permettre le contact avec les pointes du CAPRES grâce à l'oxyde de ruthénium qui est un oxyde conducteur malléable (cf. Chapitre 3),

L'empilement définitif de la jonction est donc le suivant : **Si / SiO<sub>2</sub> (500) / Ta (3) / CuN (30) / Ta (5) / PtMn (20) / CoFe (2,5) / Ru (0,85) / CoFeB (2) / MgO (variable) / CoFeB (3) / Ta (5) / Ru (7) (en nm)** (cf. Figure 63). Pour des raisons pratiques, nous n'indiquerons dans ce chapitre que l'empilement magnétique en omettant les couches de croissance et de protection. Sauf contre-indication, elles seront toujours présentes.



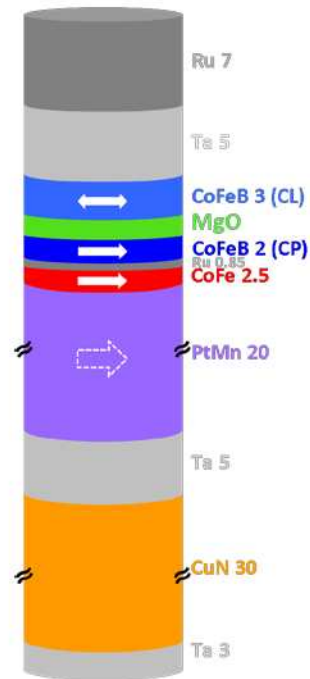


Figure 63 - Empilement standard d'une JTM. Les épaisseurs sont indiquées en nm.

Une variante de cet empilement sera également utilisée. En effet, afin de prévenir la diffusion du Bore dans la barrière MgO, les électrodes de CoFeB de 2 et 3 nm situées de part et d'autre de la barrière sont classiquement remplacées par des bicouches CoFeB (1,5) / CoFe (1) et / CoFe (0,5) / CoFeB (1,5) (en nm), respectivement.

La réponse magnétique de l'empilement standard est présentée sur la Figure 64. Les flèches dessinées représentent les aimantations des couches FM et la direction du couplage AF défini lors du recuit sous champ. On distingue 4 champs caractéristiques:

- $H_c = 35$  Oe, le champ coercitif de la couche libre de CoFeB de 3 nm,
- $H_{sf} = 450$  Oe, champ de « spin flop » de la couche piégée
- $H_{sat} = 3$  kOe, champ de saturation de la couche piégée
- $H_{ex} = 1250$  Oe, champ d'échange ou « exchange bias field » de la couche piégée.

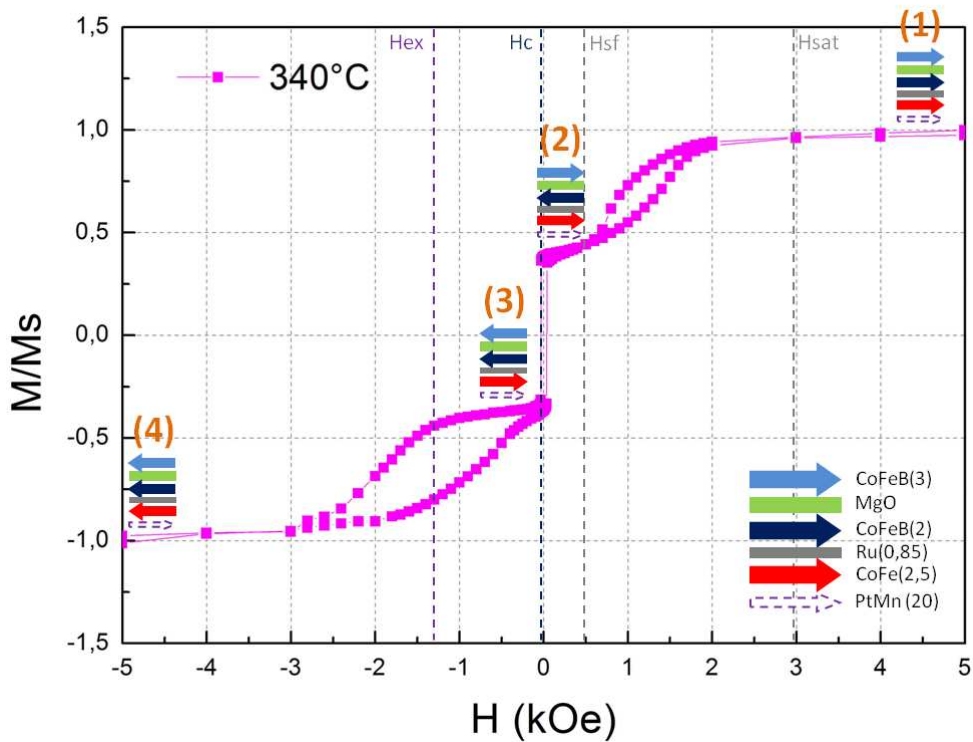


Figure 64 - Aimantation normalisée en fonction du champ magnétique appliqué d'un empilement standard composé de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / MgO / CoFeB(3) (en nm) recuit à 340°C sous champ – Les flèches représentent les moments magnétiques des couches FM et la direction du couplage AF.

Au delà du champ de saturation  $H_{sat}$ , (1), les aimantations de toutes les couches FM sont alignées dans le sens du champ magnétique appliqué. A partir de la saturation et en diminuant l'intensité du champ appliqué, les aimantations des deux couches FM qui composent le SAF tournent dans des sens opposés afin de stabiliser la configuration antiparallèle sous l'effet du couplage RKKY. Cette stabilisation intervient pour le champ de spin flop,  $H_{sf}$ . A cet instant, la couche du SAF ayant la norme de son aimantation la plus faible – il s'agit de la couche de CoFeB de 2 nm d'épaisseur – se retourne dans le sens opposé à celui du champ magnétique (2) alors que la couche de plus forte aimantation – celle CoFe de 2,5 nm d'épaisseur – se réaligne dans le sens du champ appliqué. Le retournement de l'aimantation de la couche libre intervient pour un champ appliqué supérieur au champ coercitif  $H_c$ , (3). Enfin, pour un champ inférieur à  $-H_{ex}$ , (4), l'aimantation de la couche de CoFe se retourne et se réaligne dans le sens du champ magnétique appliqué. Ainsi les aimantations de toutes les couches FM sont de nouveau alignées dans le sens du champ appliqué.

Cette structure présente deux états, parallèle et antiparallèle, bien définis nécessaires au fonctionnement d'une JTM.

## 2. PROPRIETES DE TRANSPORT DES JTM-MGO « PLEINE TRANCHE »

Nous décrivons ici le procédé de réalisation de la barrière MgO. Il est calqué sur l'état de l'art qui consiste à déposer au préalable une couche métallique de Mg, mais ici par IBS, suivie d'une étape d'oxydation, généralement par voie naturelle. Nous nous distinguerons ici de la littérature par l'utilisation d'une seconde voie très peu usitée : l'oxydation radicalaire, rendue possible ici grâce à l'utilisation d'un second canon à ion dans le module d'oxydation.

### 2.1. OXYDATION RADICALAIRE

#### 2.1.1. PROTOCOLE DE L'OXYDATION RADICALAIRE

Aujourd'hui, la plupart des barrières des JTM sont fabriquées à partir d'un dépôt d'une couche métallique oxydée par la suite. L'oxydation de cette couche métallique est généralement réalisée soit par voie naturelle soit à l'aide d'un plasma RF dans un mélange d'oxygène et d'argon. Cependant des techniques plus exotiques existent telles que l'oxydation assistée par lumière ultraviolette (UV)<sup>[ROT\_00]</sup> ou l'oxydation radicalaire (également appelée oxydation atomique)<sup>[KOB\_06]</sup>, technique que nous allons détailler et utiliser.

Un radical est une espèce chimique possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe, généralement obtenu par rupture de liaison chimique (nécessitant quelques  $\text{mJ.mol}^{-1}$ ). L'oxydation radicalaire est plus réactive que l'oxydation naturelle et présente l'avantage de ne pas endommager la barrière du fait de l'absence de bombardement ionique<sup>[ZHU\_06]</sup> contrairement à l'oxydation plasma. Cette technique a déjà été utilisée pour les barrières alumine<sup>[OUN\_00]</sup> et  $\text{TiO}_x$ <sup>[KOB\_06]</sup> mais ne l'a pas été pour les barrières MgO. Elle est en revanche utilisée dans la microélectronique pour améliorer la couche de  $\text{SiO}_2$  constituant la grille<sup>[SAI\_00]</sup> des transistors.

Lors d'une oxydation radicalaire dans le bâti SPTS, le substrat est placé dans l'enceinte pompée à  $9.10^{-8}$  Torr. L'injection du mélange d'argon et de dioxygène est effectuée dans le canon à ion où est créé le plasma. La pompe primaire turbo continue à pomper de manière à avoir une pression de travail de l'ordre de  $10^{-4}$  mTorr. Pendant ce temps, le dioxygène présent dans la chambre peut réagir avec la surface du substrat. Néanmoins la pression partielle étant très faible et le temps de démarrage du plasma très court, cette oxydation parasite peut être négligée. Une fois le plasma allumé, le décompte du temps d'oxydation peut s'effectuer.

### 2.1.2. RESULTATS

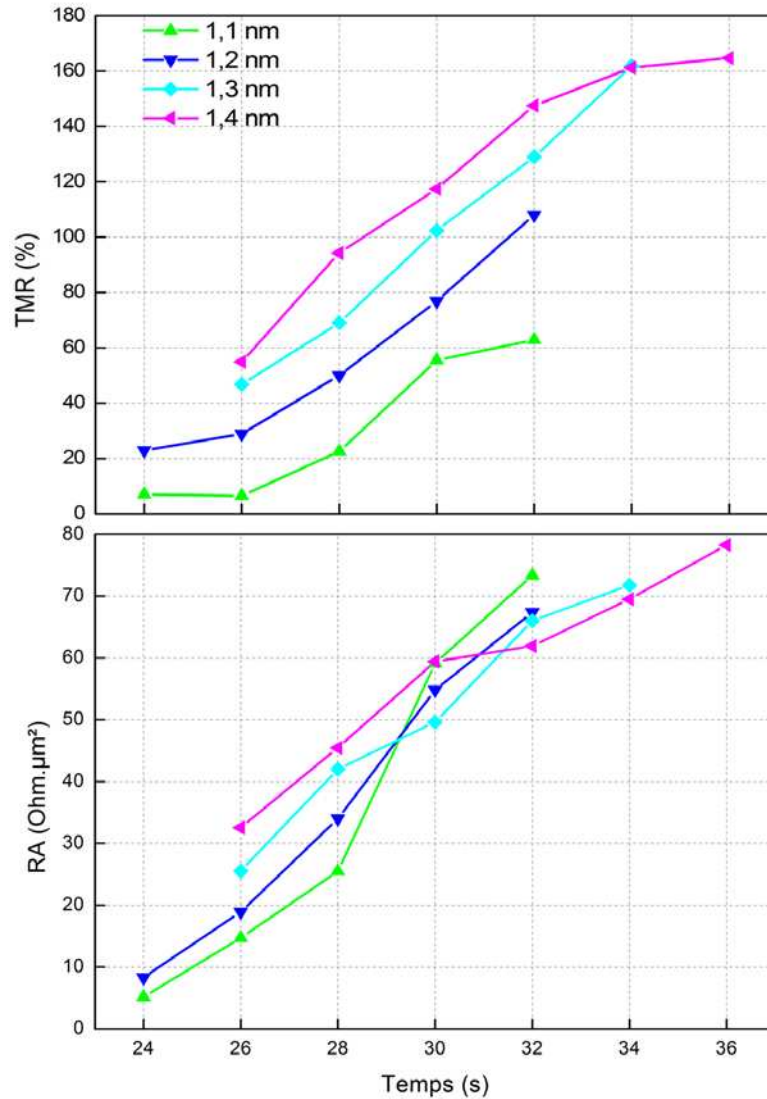


Figure 65 – TMR et RA en fonction du temps d’oxydation radicalaire et de l’épaisseur de la couche de Mg à oxyder dans une jonction PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / Mg(x) + Ox. / CoFeB(3) (en nm). L’oxydation a été réalisée à 200W dans 13 sccm d’Ar et 7 sccm d’O<sub>2</sub>.

La Figure 65 présente les résultats expérimentaux concernant la TMR et le RA de nos jonctions MgO de référence en fonction du temps d’oxydation radicalaire et de l’épaisseur de la couche de Mg. L’oxydation a été réalisée avec une puissance plasma de 200 W dans un mélange de 13 sccm d’argon et de 7 sccm d’oxygène.

#### Chapitre 4: Jonctions tunnel magnétiques MgO par IBS

Lorsque l'on augmente l'épaisseur de MgO, la TMR et le RA augmentent. Ceci est cohérent avec les calculs de Butler<sup>[BUT\_01]</sup> qui prévoit une augmentation de la TMR avec une augmentation de l'épaisseur de barrière.

Lorsque l'on augmente le temps d'oxydation, le RA augmente alors que la TMR augmente jusqu'à un maximum puis reste constante. Ceci est plus visible sur la Figure 66 qui présente les résultats en fonction de la puissance du plasma. Le temps pour lequel la TMR devient constante correspond au moment où la barrière devient stœchiométrique. En dessous de ce temps, la barrière est sous stœchiométrique.

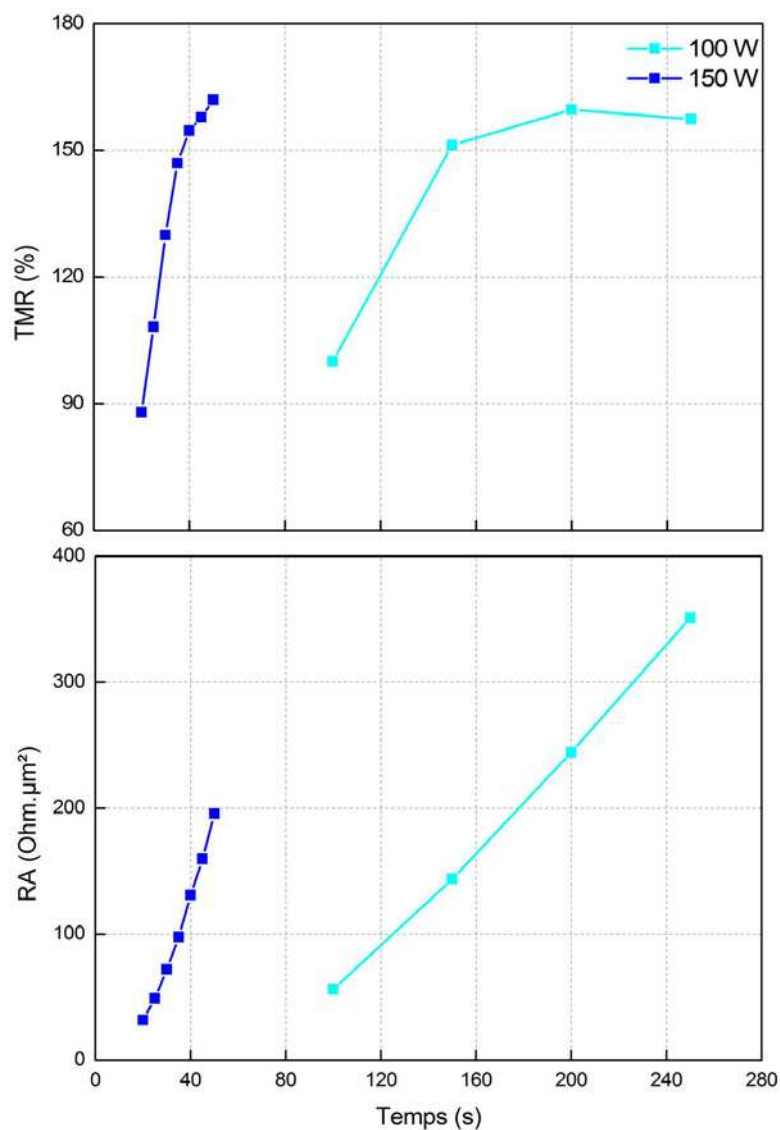


Figure 66 - TMR et RA en fonction du temps d'oxydation et de la puissance d'oxydation dans une jonction PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / Mg(0,9) + RadOx. / Mg(0,4) / CoFeB(3) (en nm).

#### Chapitre 4: Jonctions tunnel magnétiques MgO par IBS

Une augmentation de la puissance du plasma correspond à un degré d'ionisation  $\alpha$  plus important de plasma, où :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n}$$

Avec  $n_e$  est la densité d'électrons et  $n_n$  est la densité des espèces neutres.

Ainsi en augmentant la puissance du plasma, on crée plus d'espèces d'oxygène radicalaire, susceptibles de réagir avec la surface du substrat. C'est ce que l'on observe sur la Figure 66. Augmenter la puissance du plasma revient à diminuer le temps d'oxydation. On atteint ainsi les mêmes valeurs de TMR pour des temps plus courts, ce qui est intéressant du point de vue industriel. Cependant pour un meilleur contrôle de l'oxydation, il vaut mieux alors réduire la puissance du plasma.

Afin de créer une couche de MgO uniforme et de limiter le risque d'oxydation de l'électrode supérieure de CoFeB déposée après l'étape d'oxydation de la couche de Mg (Mg bot), après un recuit à 340°C, une couche de Mg métallique (Mg top) est ajoutée après l'étape d'oxydation du Mg bot (cf. Figure 67).

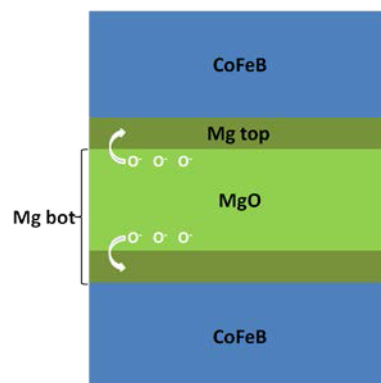


Figure 67 - Schéma de migration de l'oxygène dans une barrière Mg bot oxydé / Mg top lors d'un recuit.

La Figure 68 présente l'influence de l'insertion de la couche Mg top sur la TMR et le RA après recuit à 340°C, toutes épaisseurs de Mg et conditions d'oxydation confondues. L'insertion de cette couche métallique permet d'atteindre des TMR plus importantes pour les mêmes valeurs de RA qu'avec les jonctions sans insertion de Mg top. Cependant le RA minimal reste ici limité à 5 Ohm.μm<sup>2</sup> pour une TMR de 7 %. Le plus faible RA obtenu pour des TMR supérieures à 50 % est de l'ordre de 10 à 20 Ohm.μm<sup>2</sup>.

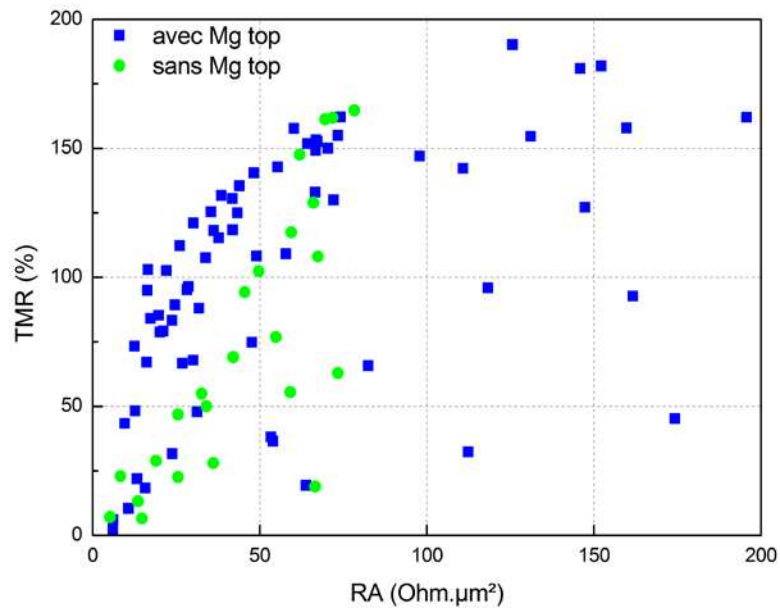


Figure 68 - TMR en fonction du RA dans le cas de l'oxydation radicalaire avec et sans Mg top.

Ces résultats sont au niveau médian de l'état de l'art en PVD qui bénéficie de beaucoup plus de recul. Nous nous approchons d'un des meilleurs compromis établi dans la littérature démontrant un RA de 4,8 Ohm.μm² pour une TMR d'environ 50 % dans des JTM déposées par pulvérisation RF lorsque l'on insert 0,3 nm de Mg métallique de part et d'autre d'une couche de MgO déposée à partir d'une cible céramique [\[SOU\\_10\]](#).

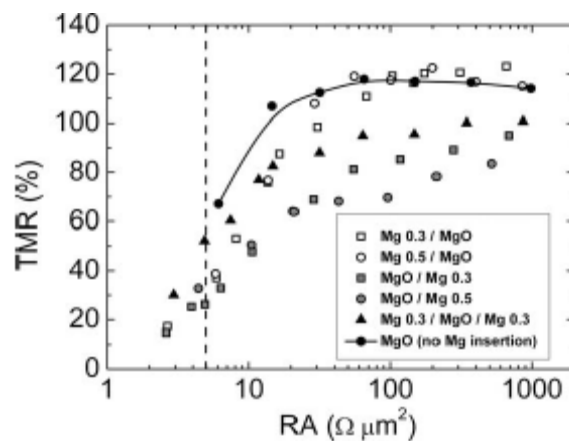


Figure 69 – TMR en fonction du RA pour différentes insertion de Mg métallique. D'après [\[SOU\\_10\]](#)



## 2.2. OXYDATION NATURELLE

### 2.2.1. PROTOCOLE DE L'OXYDATION NATURELLE

Lors de l'oxydation naturelle, le substrat est placé dans l'enceinte pompée à  $9.10^{-8}$  Torr. Le dioxygène est ensuite injecté avec un certain débit jusqu'à atteindre la pression désirée. Une fois cette pression atteinte, le décompte du temps d'oxydation est effectué. La pompe continuant à tourner sans être évacuée, il y a une accumulation de gaz au niveau du substrat. Le module d'oxydation, initialement conçu pour l'oxydation radicalaire, n'est pas bien adaptée à l'oxydation naturelle, en particulier la pression réellement vue par la surface du substrat est difficile à évaluer et à contrôler. A la fin du décompte, l'injection de gaz est arrêtée, la pompe turbo est redémarrée. L'utilisateur doit choisir trois paramètres : le débit d'oxygène, la pression à atteindre et le temps d'oxydation à cette pression (cf. Figure 70). Néanmoins, les expériences effectuées au cours de cette étude se sont avérées reproductibles.

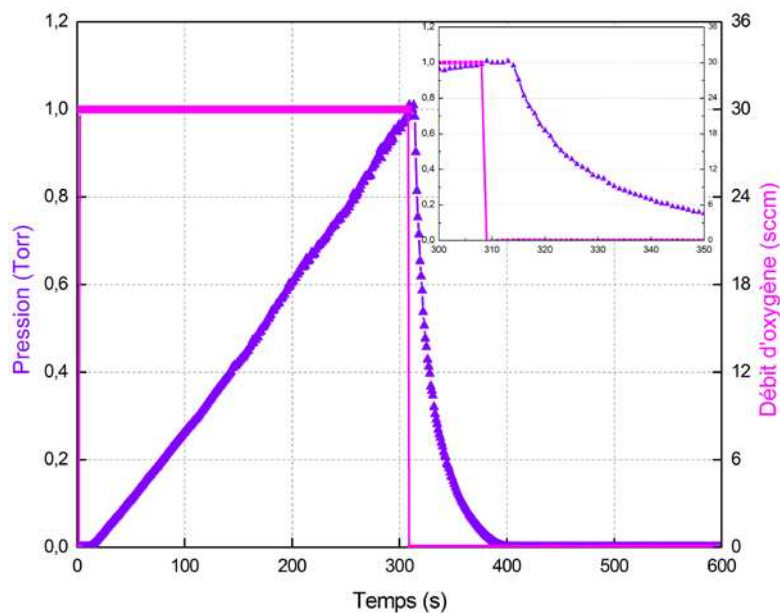


Figure 70 – Pression et flux d'oxygène dans le module d'oxydation en fonction du temps pour une consigne de 1 Torr en injectant 30 sccm d'oxygène.



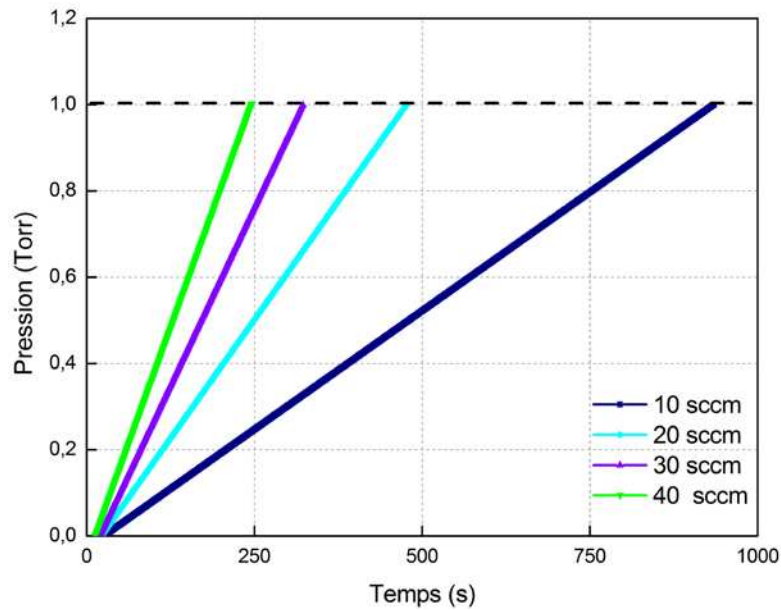


Figure 71 – Pression du module d’oxydation en fonction du temps pour différents flux d’oxygène. La consigne est d’atteindre 1 Torr dans le module d’oxydation.

Selon le débit d’oxygène et la pression à atteindre, choisis par l’utilisateur, le temps de montée va être différent, comme le montre la Figure 71. De même, selon la pression choisie, le pompage du module d’oxydation pour revenir à la pression de base prendra plus ou moins de temps. Durant ces deux étapes, la plaque est entourée d’oxygène et réagit avec celui-ci. Lors de l’oxydation naturelle, il faudra tenir compte du temps de montée, du plateau et de descente pour pouvoir comparer les expériences entre elles. Néanmoins, lorsque nous parlerons du temps d’oxydation, nous ne tiendrons pas compte du temps de montée et du temps de pompage.

### 2.2.2. RESULTATS

Les résultats de transport sont acquis ici sur la variante de l’empilement de référence.

L’effet de la variation de l’épaisseur des 2 couches de Mg déposées avant et après l’étape d’oxydation a également été étudié. La première couche de Mg (Mg bot) a été oxydée par voie naturelle avec une pression d’oxygène de 0,5 Torr durant 1 s. L’empilement de référence pour cette étude est le suivant: Ta(3) / CuN(30) / Ta(5) / PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,75) / CoFeB(1,5) / CoFe(1) / **Mg bot(t)** NatOx. 0,5 Torr 1 s / **Mg top(t)** / CoFe(0,5) / CoFeB(1,5) / Ta(5) / Ru(7) (en nm).

Dans un premier temps, l’épaisseur de Mg top a été choisie constante et égale à 0,9 nm puisqu’elle présente déjà de bons résultats avec un faible RA et une TMR élevée.

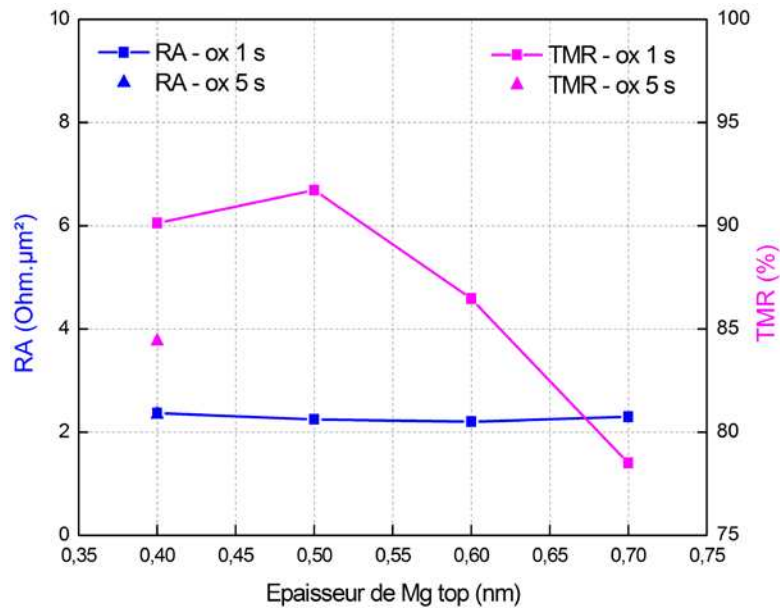


Figure 72 – TMR et RA en fonction de l'épaisseur de Mg top dans une jonction PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,75) / CoFeB(1,5) / CoFe(1) / Mg(0,9) + NatOx. 0,5 Torr 1 s ou 5 s / Mg (x) / CoFe(0,5) / CoFeB(1,5) (en nm).

La Figure 72 regroupe les résultats de TMR et RA en fonction de l'épaisseur de la couche Mg top. On observe peu ou pas de variation du RA pour une épaisseur de 0,4 nm à 0,7 nm. En ce qui concerne la TMR, elle diminue avec l'épaisseur de Mg top et passe de 90 % à 78 %.

Pour l'étude de l'influence de l'épaisseur de Mg bot, l'épaisseur de Mg top est fixée à 0,4 nm puisqu'elle présente déjà de bons résultats avec faible RA (2,3 Ohm.μm²) et TMR élevée (90 %).

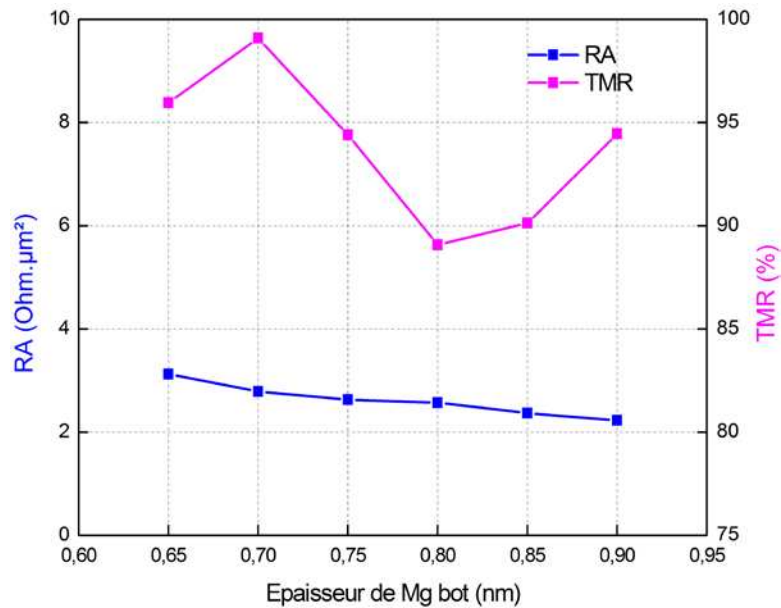


Figure 73 – TMR et RA en fonction de l'épaisseur de Mg bot oxydé naturellement dans 0,5 Torr d'O<sub>2</sub> durant 1 s dans une jonction PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,75) / CoFeB(1,5) / CoFe(1) / Mg(x) + NatOx. 0,5 Torr 1 s / Mg (0,4) / CoFe(0,5) / CoFeB(1,5) (en nm).

L'épaisseur de la couche de Mg bot varie de 0,65 nm à 0,9 nm. Les résultats sont représentés sur la Figure 73. Ils montrent une faible influence de ce paramètre sur le RA et la TMR. Le RA moyen obtenu est de 2,1 Ohm.μm<sup>2</sup> avec une TMR moyenne de 93 %.

Cette étude sur l'épaisseur de ces deux couches met en évidence que la couche Mg bot, respectivement Mg top, est optimisée pour une épaisseur de 0,75 nm et 0,4 nm.

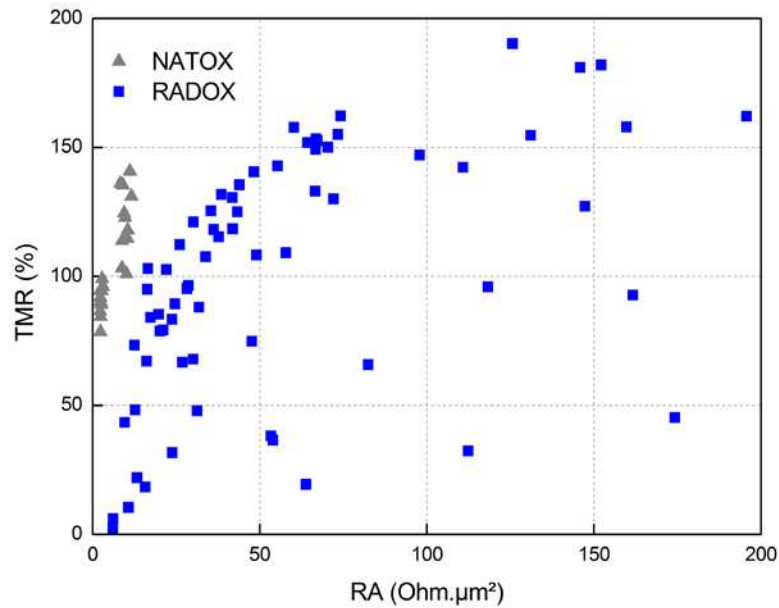


Figure 74 - TMR en fonction du RA et du type d'oxydation avec Mg top.

La Figure 74 regroupe l'ensemble des résultats obtenus dans un graphe TMR vs. RA pour les deux types d'oxydation toutes épaisseurs de Mg et conditions d'oxydation confondues. L'oxydation radicalaire montre plus de limites avec un RA de l'ordre de 10 à 20 Ohm.μm² pour des TMR supérieures à 50 % alors que l'oxydation naturelle permet de diminuer le RA à quelques 2-3 Ohm.μm² pour des TMR supérieures à 80 %.

L'oxydation radicalaire ne présente pas les résultats les plus excitants. Le plus petit RA obtenu par cette technique est de 5 Ohm.μm² pour une TMR de 7 %. Pour obtenir des niveaux de TMR satisfaisants, il est nécessaire de monter en RA vers 10-20 Ohm.μm². Cependant, il s'agit là d'une technique émergente, développée par SPTS, qu'il convient encore d'étudier et d'améliorer.

L'oxydation naturelle a quant à elle fait ses preuves et a permis d'atteindre des RA de l'ordre de 2 à 3 Ohm.μm² tout en conservant une TMR supérieure à 80 %. Nous ne sommes pas loin d'égaler les résultats de Pinarbasi par IBS<sup>[PIN\_11]</sup>, qui obtient un RA de 1,8 Ohm.μm² pour une TMR de 105 % ou encore 1,1 Ohm.μm² pour une TMR de 42,5 % (selon l'application désirée).

Néanmoins, nous sommes encore loin des 0,4 Ohm.μm² pour 57 %<sup>[NAG\_06]</sup> de TMR et des 604 % de TMR pour 1,5 Ohm.μm²<sup>[IKE\_08]</sup> obtenus par pulvérisation cathodique à partir d'une cible céramique de MgO.

### 3. PROPRIETES STRUCTURALES ET COMPOSITIONNELLES DES JTM-MgO

Les propriétés de transport étant intimement liées aux propriétés cristallographiques (cf. Chapitre 1 et 2), il est important de connaître les matériaux des points de vue structural et compositionnel.

#### 3.1. DIFFRACTION PAR RAYONS X

Des mesures XRD (*X-Ray Diffraction*) ont été réalisées sur des multicouches composées de CoFeB(4) / MgO oxydé radicalairement(2) / CoFeB(4) / Ru(2) (en nm) recuites à plusieurs températures. Le choix des multicouches s'est imposé à nous car elles permettent d'étudier la cristallisation des couches d'une JTM en fournissant suffisamment de signal pour être détecté par l'équipement, tout en reproduisant l'environnement propre à chaque couche au sein de la JTM.

Ces mesures, présentées Figure 75, ont montré que le MgO, dont le pic de diffraction est attendu vers 43°, déposé dans le bâti SPTS est poly-cristallin bcc (001) brut de dépôt, et que la température de recuit n'a qu'une très faible influence sur sa cristallisation (très faible augmentation de l'intensité entre non recuit et 500°C) contrairement PVD<sup>[LEE\_06]</sup>. Le CoFeB, dont le pic de diffraction en phase bcc (001) est attendu vers 65°, est quant à lui amorphe brut de dépôt et cristallise progressivement en bcc (001) lorsque la température de recuit augmente. L'épitaxie en phase solide du CoFeB a correctement fonctionné. Au lieu de cristalliser en fcc (001), le CoFeB déposé en phase amorphe cristallise dans une phase bcc (001) conformément à l'état de l'art. On note toutefois que la température de cristallisation du CoFeB déposé par IBS semble significativement plus élevée (> 400°C ?) que par PVD (~360°C ?).

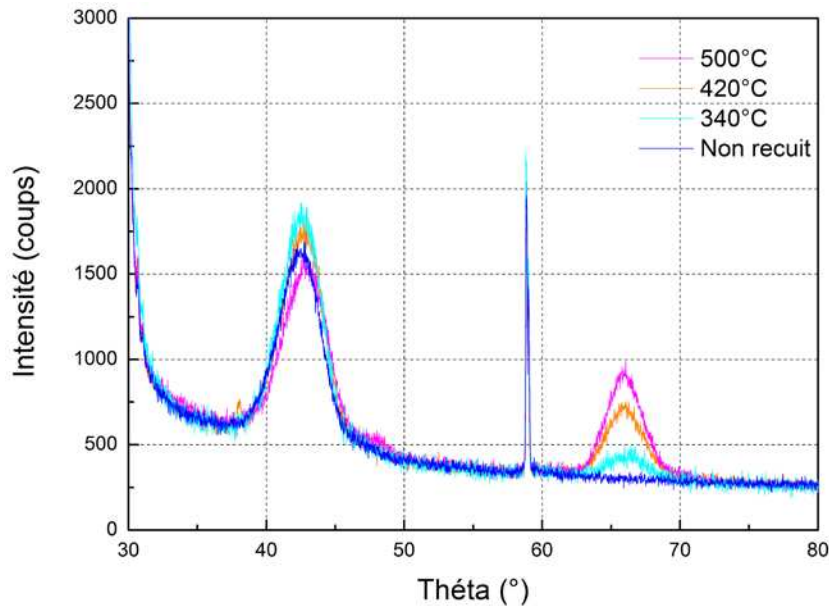


Figure 75 –  $\theta$ -2 $\theta$  en fonction de la température de recuit du multicouche composé de 20\*[CoFeB(4) / Ru(2) / CoFeB(4) / Mg(2) + RadOx] / CoFeB(4) / Ru(2) (en nm) déposé sur substrat Si(111). Le pic de diffraction du MgO bcc (001) et respectivement du CoFeB bcc (001) sont attendus à 43° et à 65°. Le pic à 58° correspond au signal du substrat de Si (111).

En ne tenant compte de cette dernière remarque, il faudrait donc recuire les jonctions à une température voisine de 500°C pour garantir une bonne cristallisation des électrodes de CoFeB. Cependant un recuit à une telle température n'est pas envisageable dans les JTM standards pour lesquelles le piégeage de l'électrode de référence est réalisé à l'aide de PtMn. La température de diffusion du manganèse est de l'ordre de 300°C et diverses études ont montré la nocivité de la présence de Mn dans la barrière sur le transport. Ainsi la température de recuit des jonctions magnétiques tunnel standards à base de MgO a été fixée à 340°C afin d'offrir un bon compromis entre degré de cristallisation des électrodes sans induire trop de diffusion du manganèse dans la barrière, ce qui est nuisible au transport. Dans ces conditions, la barrière de MgO reste parfaitement cristallisée.

### 3.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION HAUTE RESOLUTION

La microscopie électronique en transmission permet de caractériser :

- La structure cristallographique,
- Les défauts cristallins,
- La composition chimique.



#### Chapitre 4: Jonctions tunnel magnétiques MgO par IBS

Les équipements utilisés sont un FEI TITAN et JEOL 2010FEF. Ils permettent également de faire du STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*), sensible au contraste chimique (alors que le TEM est sensible au contraste cristallographique) et du EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) ou de l'EDX (*Energie Dispersive X-Ray Analysis*).

Nos jonctions standards à barrière MgO oxydée par voie radicalaire ou naturelle avec et sans insertion de Mg top métallique ont été étudiées au TEM. Tous les échantillons sont caractérisés par une barrière MgO et des électrodes poly-cristallines (cf. Figure 76). Mais aucune différence significative entre les échantillons, qui pourraient expliquer les différences de transport observées entre oxydation naturelle et radicalaire, n'est observée.

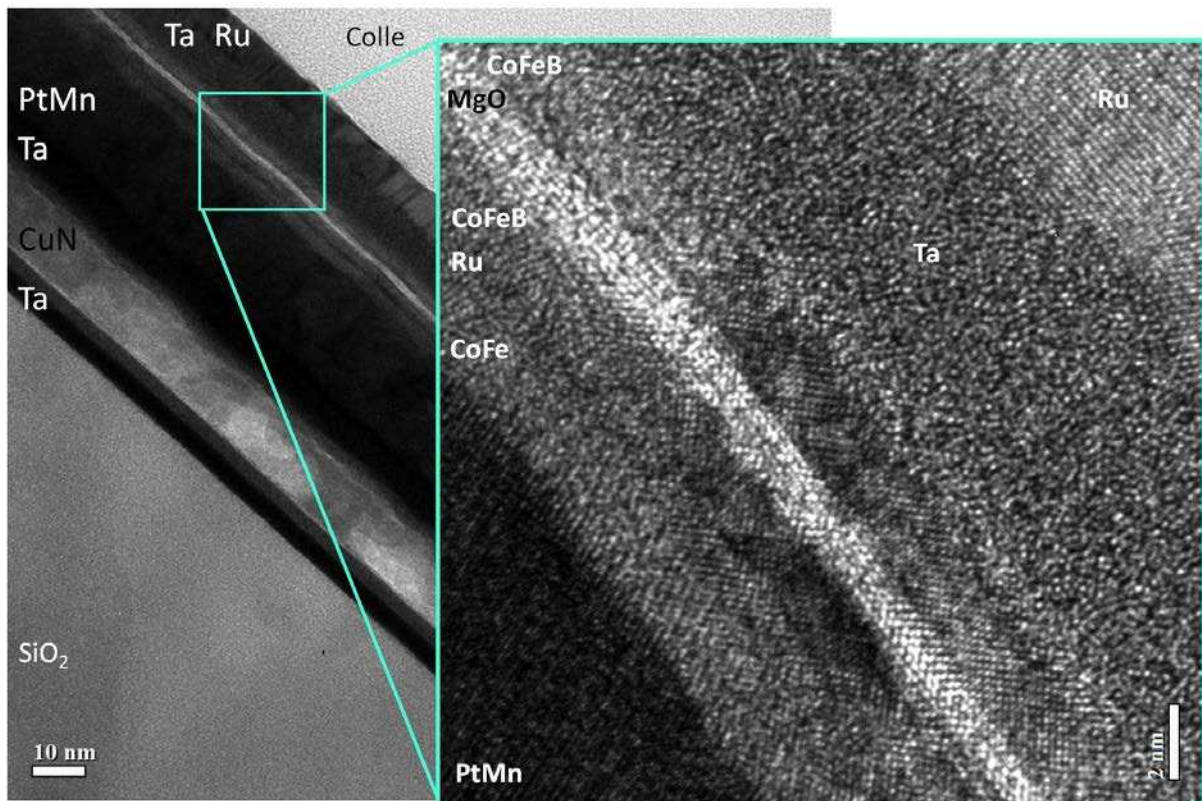


Figure 76 - Images HR-TEM d'une jonction standard composée de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / Mg(1,4) RadOx. / CoFeB(3) (en nm), sans insertion de Mg top métallique, recuite à 340°C.

Des cartographies EELS ont également été réalisées sur ces mêmes échantillons et ont montré que l'oxygène reste confiné dans la couche de MgO après recuit à 340°C et diffuse peu vers les électrodes de CoFeB (cf. Figure 77). De même, le Bore contenu dans les électrodes de CoFeB n'est pas détecté dans la barrière (cf. Figure 78). Notons que la rugosité observée sur la Figure 78 est due à une modification de la couche de croissance. Pour des raisons d'adaptation de résistances au CAPRES, la couche de croissance généralement

#### Chapitre 4: Jonctions tunnel magnétiques MgO par IBS

composée de Ta(3) / CuN(30) / Ta(5) (en nm) a été changée en Ta(3) / CuN(60) / Ta(5) (en nm).

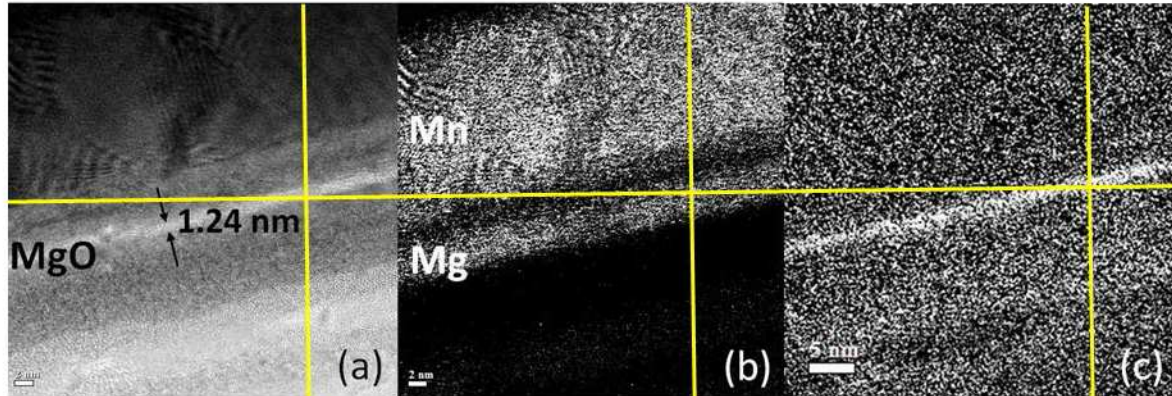


Figure 77 - (a) Image TEM d'une jonction standard composée de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / Mg(1,4) RadOx. / CoFeB(3) (en nm), sans insertion de Mg top métallique, recuite à 340°C. La barrière MgO apparaît en contraste clair. Cartographie EELS des éléments (b) Mg qui se superpose à celui du Mn et (c) O.

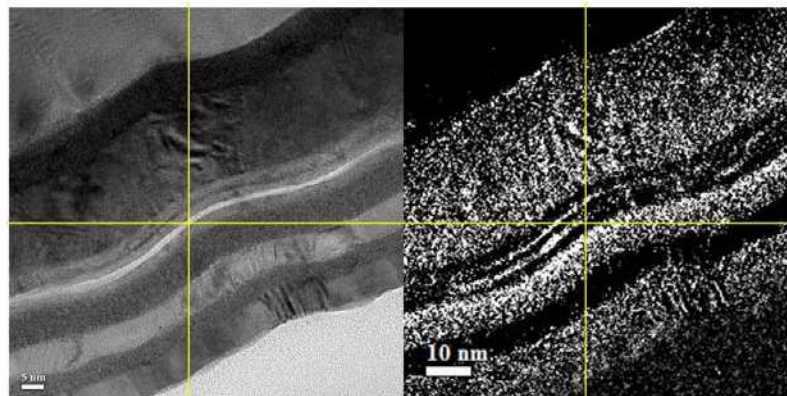


Figure 78- A gauche, image TEM d'une jonction standard composée de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / Mg(1,4) RadOx. / CoFeB(3) (en nm), sans insertion de Mg top métallique, recuite à 340°C. A droite, cartographie EELS du Bore.

Cette partie de l'étude montre que la technique de dépôt par IBS permet d'être tout à fait comparable à l'état de l'art existant<sup>[LEE\_06], [ISO\_08]</sup>...

#### 4. PROPRIETES DE TRANSPORT DES JTM-MGO « NANOSTRUCTUREES »

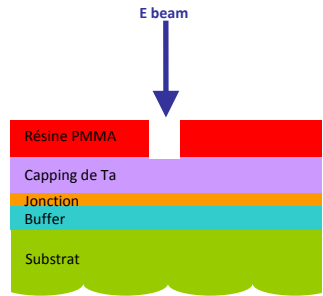
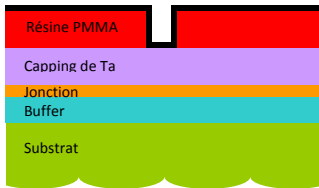



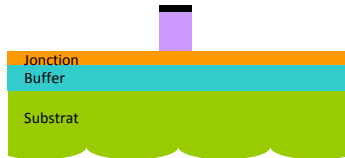
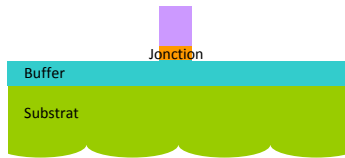
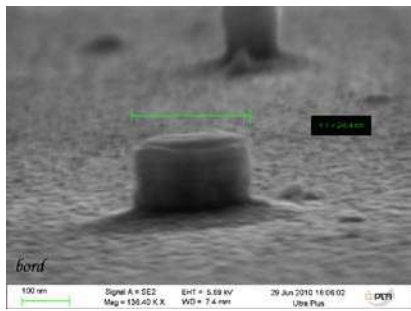
## Chapitre 4: Jonctions tunnel magnétiques MgO par IBS

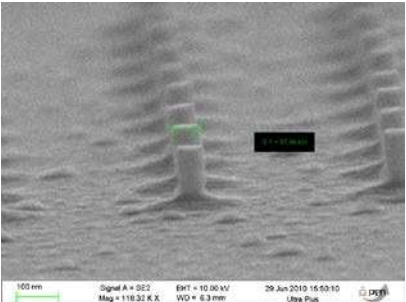
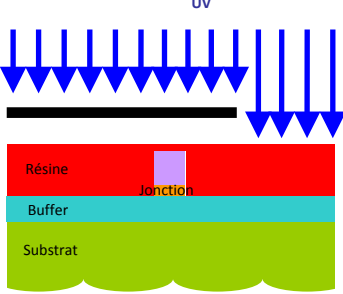
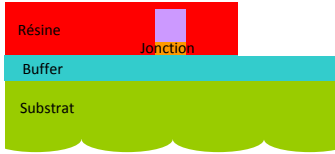
Le procédé de nano-fabrication s'effectue à la Plateforme Technologique Amont (PTA) en salle blanche. Le procédé comprend 24 étapes : lithographie électronique, optique, gravure IBE, RIE, ... Il nécessite l'utilisation de 3 masques. Il faut compter environ deux semaines de temps de cycle pour un lot de 3 plaques de 100mm. Ce procédé a initialement été développé pour des jonctions tunnels MgO et comprend un certain nombre d'étapes critiques.

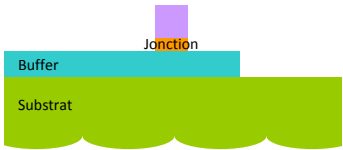
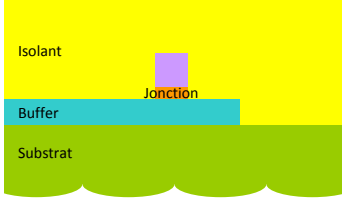
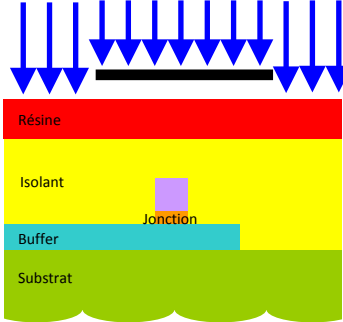
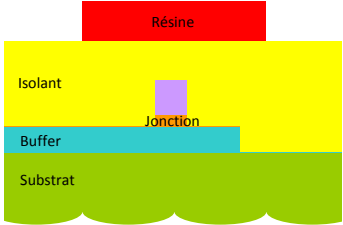
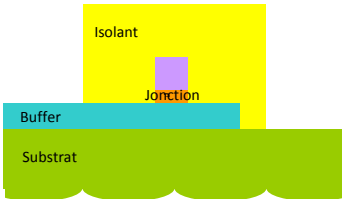
### 4.1. DESCRIPTION DU PROCEDE ET MISE EN EVIDENCE DES ETAPES CRITIQUES

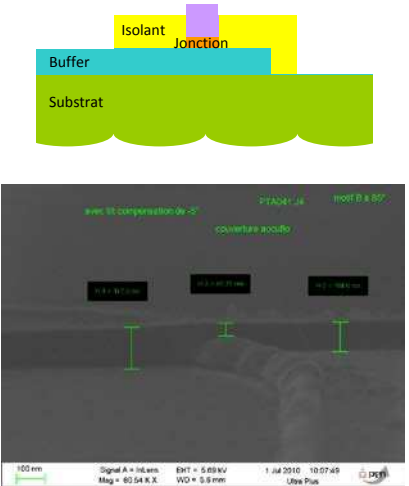
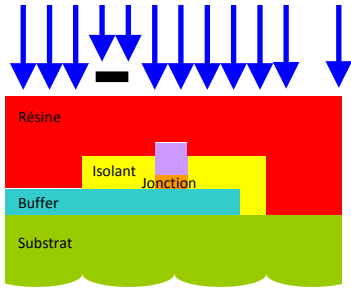
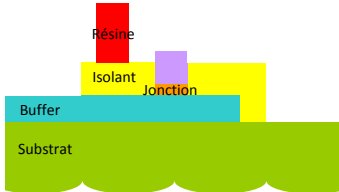
Une description détaillée du procédé a été faite afin de mettre en évidence ces étapes. Ce procédé est réalisé sur des empilements du type : Si / SiO<sub>2</sub> / Ta(3) / CuN(30) / Ta(5) / PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(3) / Barrière / CoFeB(3) / Ta(5) / Ru(7) || Ru(5) ou Al(5) / Ta(170) (en nm).

<p><b>Niveau 1 : Définition et réalisation des piliers magnétiques</b></p> <p>✓ Lithographie électronique JEOL (dessins test jusqu'à 20 nm) sur résine (PMMA)</p> <p>➔ Cette étape permet de définir la taille et la forme souhaitées des piliers : cercles de diamètre = 80, 100, 120, 150 et 200 nm pour les dispositifs RF et 100, 200, 300, 400 et 500 nm pour les dispositifs DC.</p>		
<p>✓ Dépôt Platine 20 nm dans un bâti d'évaporation assisté par canon Plassys</p> <p>➔ Le platine sert de masque dans l'étape de gravure qui suivra.</p>	<p>Le contrôle de l'épaisseur de platine déposé se fait grâce à un quartz placé dans la chambre de dépôt.</p>	

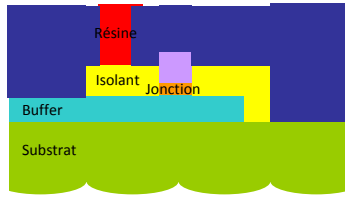
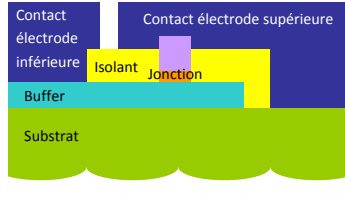
<p>✓ Lift-off : seules les zones où la résine a été insolée lors de la lithographie électronique seront recouvertes de platine définissant ainsi les piliers.</p>	<p>Un contrôle visuel au microscope optique sera effectué afin de contrôler la qualité du lift-off.</p>	
<p>✓ Gravure masque dur de Ta par gravure ionique réactive ICP (inductive capacitance plasma). La dernière couche de la jonction est une couche d'arrêt (Ru ou Al selon la provenance de l'échantillon).</p> <p>→ Cette gravure est sélective, il n'y a pas de redépôt car on crée des composants volatiles. Dans notre cas, la gravure RIE ICP (<math>\text{SF}_6</math>) est anisotrope puisque l'on est capable de graver des structures de 170 nm de haut et 20 nm de diamètre.</p>	<p>La détection de la fin d'attaque du tantale par interférométrie laser. Cependant selon la provenance de tantale, on va chercher à surgraver pour garantir un bon fond de gravure. La couche d'arrêt (Al ou Ru) ne sera pas consommée lors de cette gravure.</p>	
<p>✓ Gravure des matériaux magnétiques au-delà de la jonction par gravure par faisceau d'ion (IBE Plassys).</p> <p>→ La gravure IBE est fortement anisotrope et non sélective. Pour éviter qu'il n'y ait trop de redépôt au niveau de la barrière pouvant créer des courts-circuits, celle-ci se fait sous un angle de</p>	<p>Le suivi de la gravure est assuré par une mesure SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) in situ. Les espèces que l'on détecte au SIMS sont : Ru, Ta, Cu, Co. La</p>	 

<p>45°. Cependant un phénomène d'ombrage par rapport au pilier apparaît. Il faut donc graver plus en profondeur afin que les dimensions au niveau de la barrière soient celles attendues. Typiquement, il faut graver deux fois le temps nécessaire pour atteindre la barrière. Plus le pilier sera petit, plus cet ombrage sera critique.</p>	<p>gravure est stoppée lorsque l'on atteint le ruthénium situé en dessous de la jonction. Il est important de ne pas atteindre le cuivre situé en dessous de l'empilement car l'oxyde de cuivre est difficile à graver.</p>	<p>Figure 79 - Pilier de 200 nm de diamètre</p>  <p>Figure 80 - Piliers de 90 nm de diamètre</p>
<p><b>Niveau 2:</b> Définition des électrodes inférieures:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Etalement résine – recuit à 100°C</li> <li>✓ Lithographie optique MJB3</li> </ul>		<p>UV</p> 
<p>✓ Gravure IBE de l'électrode Inférieure. Comme lors de la précédente gravure IBE, des redépôts peuvent apparaître sur les flancs de la résine, ce qui peut induire des courts-circuits si ces redépôts sont suffisamment grands. L'angle de gravure n' pas encore été optimisé pour cette étape.</p> <p>➔ Afin de ne pas brûler la résine (une résine brûlée est une résine difficile à enlever dans un simple bain chimique), des pauses ponctuent cette étape. Elles consistent à couper le canon à ion, le temps que la plaque évacue la chaleur (5 à 10 minutes).</p>	<p>Le suivi de la gravure est assuré par une mesure SIMS in situ des mêmes espèces que précédemment (Ru, Ta, Cu, Co). Une fois l'oxyde de silicium atteint, ce qui correspond au signal du tantale, la gravure est stoppée.</p>	

<p>✓ Délaquage résine</p>		
<p><b>Niveau 3 : Définition des plots</b></p> <p>✓ Dépôt d'un polymère permettant l'isolation de l'électrode inférieure par rapport à l'électrode supérieure) – recuit jusqu'à 250°C. L'utilisation d'un polymère pour isoler les électrodes est une méthode originale.</p>		
<p>✓ Etalement résine – recuit</p> <p>✓ Lithographie optique MJB3</p>		
<p>✓ Développement de la résine (définition de la barrette)</p>		
<p>✓ Détourage de l'isolant (définition de la barrette) par gravure RIE ICP</p> <p>✓ Délaquage résine</p>		

<p>✓ Amincissement de l'isolant par gravure RIE ICP</p> <p>→ Il faut suffisamment amincir de sorte que le haut du pilier sorte de l'isolant mais pas trop pour ne pas se situer en dessous de la barrière ou créer des courts-circuits (redépôts au niveau de l'électrode inférieure sortant de l'isolant en contact avec l'électrode supérieure). Il s'agit donc d'une étape critique.</p>	<p>Le contrôle de l'épaisseur se fait grâce à une mesure au profilomètre.</p>	 <p>Figure 81 - Isolant recouvrant les redépôts au niveau de l'électrode inférieure</p>
<p><b>Niveau 4:</b> Définition de l'électrode supérieure et création des contacts</p> <p>✓ Etalement résine – recuit à 100°C</p> <p>✓ Lithographie optique MJB3</p>		
<p>✓ Développement résine</p>		
<p>✓ Dépôt du métal supérieur par évaporation par canon d'électrons (PLASSYS) de Cr 10nm / Al 300nm</p>	<p>Tout comme pour le dépôt de platine, en début de procédé, le contrôle de</p>	

#### Chapitre 4: Jonctions tunnel magnétiques MgO par IBS

	l'épaisseur des métaux déposés se fait grâce à un quartz placé dans la chambre de dépôt.	
✓ Lift-off		

Les plaques que l'on souhaite mettre en forme doivent remplir certaines conditions en termes de couches de croissance et de protection pour l'empilement de la jonction tunnel. Tout d'abord la couche de croissance sur laquelle est déposé l'empilement magnétique doit être suffisamment épaisse, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre. En effet, cette couche va être utilisée comme électrode inférieure lors de la mesure au testeur automatique VEECO. Tous les matériaux ne sont pas adaptés pour cette couche. Elle ne doit pas modifier la texture de croissance des électrodes magnétiques et de la barrière. Par ailleurs, dans le cas de mesures RF, la couche de croissance doit être très peu résistive. Les plaques doivent être également recouvertes et protégées par un second matériau suffisamment épais (typiquement entre 100 et 200 nm). Cette surépaisseur est nécessaire pour augmenter la hauteur du pilier car le polymère utilisé pour l'isolation électrique de la jonction ne peut être déposé à faible épaisseur (soit quelques nm, épaisseur de la jonction).

Le choix de ces matériaux est repris du procédé de mise en forme des jonctions tunnels MgO qui est mieux connu. Ainsi, la couche de croissance correspond à : Ta(3) / CuN(30) / Ta(5) ou Ta(3) / TaN(40) / Ta(5) et la couche de protection à : Al(5) / Ta(150) (nm). La couche de protection est réalisée dans un autre bâti PVD Actémium.

Notons enfin que ce procédé de mise en forme n'a jamais été testé sur des jonctions tunnels  $\text{SrTiO}_3$ . Il devra donc être adapté à nos empilements spécifiques.

#### Chapitre 4: Jonctions tunnel magnétiques MgO par IBS

Indépendamment de nos empilements, certaines étapes du procédé sont critiques : la gravure RIE du tantale, les gravures IBE et l'amincissement de l'isolant. Le résultat de la gravure RIE détermine la forme finale des piliers. Des redépôts peuvent apparaître lors des étapes de gravure IBE et engendrer des courts-circuits si l'isolation n'est pas correctement réalisée.

Il existe trois zones de contrôle sur une plaque afin de juger de la qualité du procédé :

- La jonction,
  - L'isolant séparant l'électrode inférieure de l'électrode supérieure,
  - Les piliers situés au niveau du motif de la croix 3.2 de la mire d'alignement.
- Ces piliers n'ont subi que la première gravure RIE du masque dur de tantale définissant les piliers et les deux gravures IBE.

Ces observations doivent permettre de comprendre les résultats des mesures électriques au VEECO.

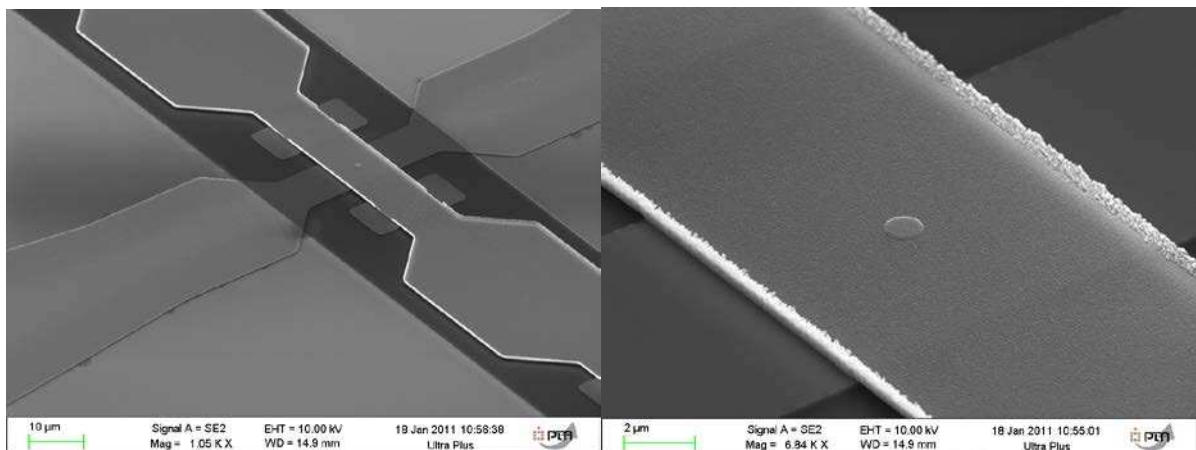


Figure 82 - Jonction de 1 $\mu$ m de diamètre.

Lorsque l'on observe les motifs des piliers, Figure 82, on peut voir les jonctions apparaître en relief à travers l'électrode supérieure. Le fait de voir la jonction à travers l'électrode nous indique que l'étape d'amincissement de l'isolant (au niveau 3 de la nano-fabrication) a été bien réalisée et que le pilier dépasse suffisamment de l'isolant. Ainsi il y a bien un contact entre l'électrode supérieure et le pilier.

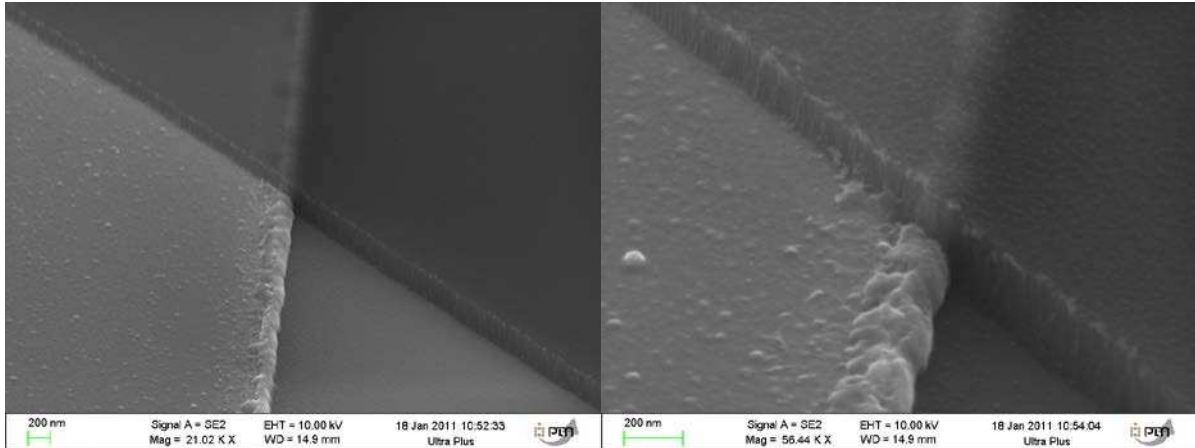


Figure 83 - Isolant sur électrode inférieure.

La Figure 83 montre la zone où l'isolant recouvre l'électrode inférieure. On observe des bourrelets au niveau du bord de l'électrode inférieure qui sont des redépôts après la gravure IBE mais l'isolant est suffisamment épais pour isoler l'électrode supérieure de l'électrode inférieure. Le risque qu'il y ait un court-circuit entre électrode inférieure et supérieure existe mais il est faible ici.

#### 4.2. VALIDATION DU PROCEDE

Nous procéderons dans un premier temps à la nanostructuration de jonctions MgO déposées par IBS (procédé technologique à la PTA validé sur du MgO PVD) pour validation du procédé après ajustement. Dans un second temps, les jonctions STO seront nanostructurées (cf. Chapitre 5) à partir de ce procédé.

L'empilement MgO de référence choisi est le suivant : Ta(3) / CuN (60) / Ta(5) / PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / MgO(1) / Mg(0,4) / CoFeB(3) / Ta(5) / Ru(7) (en nm). Le RA et la TMR mesurés au CAPRES au préalable sont respectivement de 10 Ohm.μm<sup>2</sup> et de 140 %.



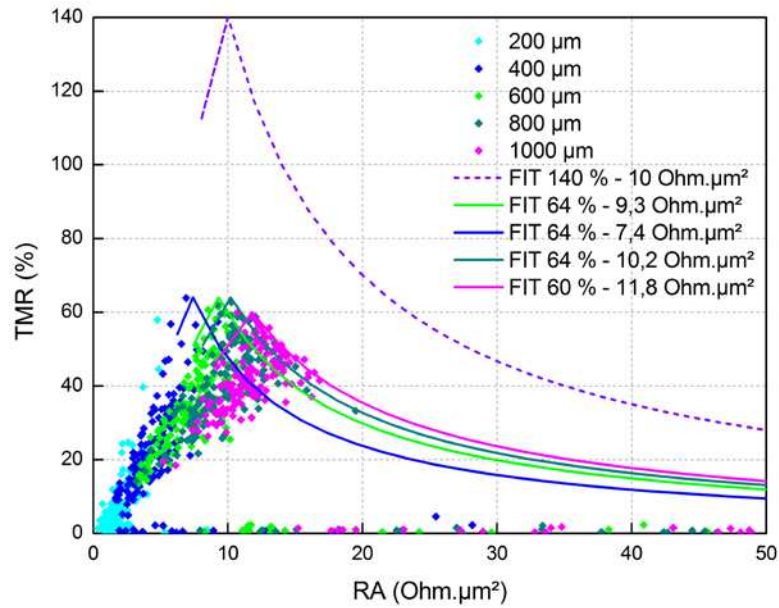


Figure 84 - Courbe TMR en fonction du RA d'une jonction de référence à barrière MgO recuite à 340°C.

La Figure 84 représente la mesure de transport effectuée sur les jonctions MgO après nano-fabrication au VEECO. En couleur, sont tracées des extrapolations obtenues grâce à l'Équation 2.

Dans le cas de la courbe en pointillés, nous avons pris les valeurs de TMR et de RA attendues à savoir 140 % et 10 Ohm.μm<sup>2</sup>, mais il est clair que cette extrapolation n'est pas la plus proche des résultats obtenus. En effet, une grande partie des points obtenus est située autour d'un RA de 10 Ohm.μm<sup>2</sup> et la TMR ne dépasse pas 65 %.

Lorsque l'on observe la distribution des points en fonction de la taille des plots, on remarque une dépendance de l'enveloppe de la distribution de points en fonction de la taille des plots. Il est important de garder à l'esprit que le RA a été calculé à partir de la taille nominale de la jonction qui ne correspond pas forcément à la taille réelle. Cette taille est fortement dépendante de la gravure ionique qui a pour caractéristique de former des flans non verticaux. Selon la profondeur de cette gravure, la taille de la jonction au niveau de la barrière sera plus ou moins proche de la taille nominale désirée. En réalité, on a donc:

$$\text{Diamètre réel} = \text{Diamètre nominal} + \delta d, \text{ où } \delta d \text{ est constant.}$$

En considérant que les jonctions de 1 μm de diamètre sont les moins impactées par une variation de diamètre, on peut alors considérer le RA correspondant plus proche du RA nominal de 11,8 Ohm.μm<sup>2</sup> et corriger le diamètre des autres jonctions pour s'en rapprocher.

## Chapitre 4: Jonctions tunnel magnétiques MgO par IBS

Ceci nous mène à considérer un écart moyen probable  $\delta d = 100$  nm sur la taille des jonctions ( $< 1 \mu\text{m}$ ), on obtient alors la distribution corrigée suivante :

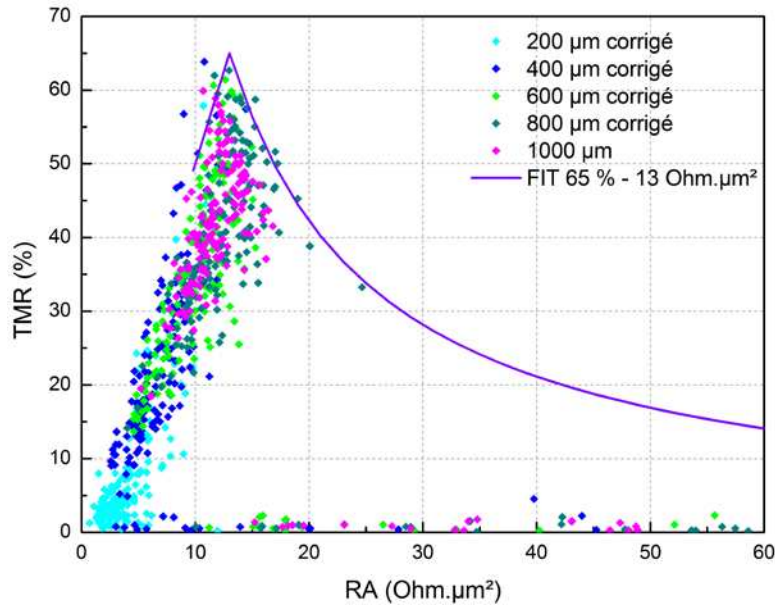


Figure 85 - Courbe TMR en fonction du RA d'une jonction de référence à barrière MgO recuite à 340°C après correction de la taille des jonctions nano fabriquées.

On constate que le nuage de points se décale vers un RA moyen plus élevé avec environ 13 Ohm.μm². Dès lors, on peut penser qu'il existe également des résistances séries dues au procédé qui pénalisent la valeur maximale de TMR devant la valeur attendue.

Nous pouvons donc conclure que le procédé que nous réalisons est fonctionnel (dispositifs mesurables) mais il ne peut pas être totalement validé : les redépôts (à l'origine de résistances parallèles), les oxydations d'interface (à l'origine de résistances séries), et l'incertitude sur les diamètres réels sont autant de facteurs qui impactent les résultats de la mesure de transport. Le procédé doit encore être amélioré mais il donne tout de même déjà une indication sur les ordres de grandeurs du RA et de la TMR de la jonction.

## 5. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons mis au point un empilement de référence constitué de Ta(3) / CuN(30) / Ta(5) / PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB (2) / Barrière / CoFeB(3) / Ta(5) / Ru(7) (en nm), présentant les deux états parallèle et antiparallèle nécessaires au fonctionnement d'une jonction. Un fort transport dépendant du spin a été observé dans les jonctions à barrière MgO déposées ici par IBS. Deux types d'oxydation ont été utilisés :

#### Chapitre 4: Jonctions tunnel magnétiques MgO par IBS

radicalaire et naturelle. L'oxydation radicalaire a montré des limites avec un RA de l'ordre de 10 à 20  $\text{Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  pour des TMR supérieures à 50 % alors que l'oxydation naturelle a permis de diminuer le RA à quelques 2-3  $\text{Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  pour des TMR supérieures à 80 %. Des observations TEM et EELS n'ont pas été suffisantes pour comprendre les différences existantes entre les deux types d'oxydation utilisées. Pour approfondir, il serait bien d'explorer la composition de la barrière MgO dans les deux types d'oxydation (avec et sans Mg top) en effectuant, par exemple, des mesures RBS ou NRA. Cependant, dans tous les cas observés, nous avons constaté que le processus de cristallisation de la barrière MgO et des électrodes de CoFeB était conforme à celui décrit dans l'état de l'art.

Ce chapitre nous a également permis de situer l'équipement utilisé (qui, rappelons-le, est un prototype) par rapport aux autres équipements utilisés dans la communauté scientifique et l'industrie. Ce prototype d'équipement industriel de dépôt par faisceau d'ions est capable de fournir des résultats qui se situent parmi les meilleurs.

L'oxydation radicalaire développée spécifiquement par SPTS, conduit au compromis d'un RA minimum de 5  $\text{Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  pour une TMR de 7 %. Pour obtenir des niveaux de TMR satisfaisants, il est nécessaire de sacrifier le RA à des valeurs plus élevées de l'ordre de 10-20  $\text{Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$ . Cette technique encore émergente doit être optimisée. L'oxydation naturelle a quant à elle fait ses preuves et conduit à des résultats à l'état de l'art avec un RA de l'ordre de 2 à 3  $\text{Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  tout en conservant une TMR supérieure à 80 %. Néanmoins, nous sommes encore loin des valeurs de RA record (0,4  $\text{Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$ )<sup>[NAG\_06]</sup> de la pulvérisation cathodique à partir d'une cible céramique de MgO.

Enfin, nous avons pu tester le procédé de nano-fabrication standard (jonctions MgO PVD) à nos jonctions propres MgO déposé par IBS. Le procédé que nous avons réalisé est fonctionnel (dispositifs mesurables) mais il ne peut pas être totalement validé et doit encore être amélioré en terme de redépôts de gravures notamment.

BIBLIOGRAPHIE

- [YAF\_87] Y. Yafet *et al.*, Physical Review B 36, 3948 (1987)
- [LEE\_06] Y. Lee, Applied Physics Letters 89, 042506 (2006)
- [MEI\_57] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, Physical Review 105, 3, p.904-9013 (1957)
- [ROT\_00] P. Rottländer, H. Kohlstedt et P. Grünberg, Journal of Applied Physics 87, p. 6067-6069 (2000)
- [KOB\_06] K. Kobayashi et H. Akimoto, Fujitsu Scientific and Technical Journal 42, 139 (2006)
- [ZHU\_06] J.-G. Zhu et C. Park, Materials Today 9, 11 (2006)
- [OUN\_00] K. Ounadjela et al., IEEE International Magnetic Conference, Intermag 2000 Digest of Technical Papers (2000)
- [KOB\_06] K. Kobayashi et H. Akimoto, Fujitsu Scientific and Technical Journal 42, 139 (2006)
- [SAI\_00] Y. Saito *et al.*, Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers (2000)
- [NOG\_99] J. Nogués, I. K. Schuller, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 192, 203 (1999)
- [BUT\_01] W. H. Butler *et al.*, Physical Review B 63, 054416 (2001)
- [SOU\_10] M. M. C. Souza *et al.*, Journal of Applied Physics 107, 09C702 (2010)
- [PIN\_11] M. M. Pinarbasi, « TMR sensor having magnesium/magnesium oxide tunnel barrier », US007920363 B2 (2011)
- [NAG\_06] Y. Nagamine *et al.*, Applied Physics Letters 89, 162507 (2006)
- [IKE\_08] S. Ikeda *et al.*, Applied Physics Letters 93, 082508C (2008)
- [ISO\_08] S. Isogami *et al.*, Applied Physics Letters 93, 192109 (2008)



## CHAPITRE 5: JONCTIONS TUNNEL MAGNETIQUES SRTiO3 PAR IBS

Le **chapitre 5** traite de l'élaboration des JTM à barrière SrTiO<sub>3</sub> déposées par IBS. L'objectif est ici très ouvert puisqu'il s'agit de réalisations nouvelles qui sortent de l'art connu. Pour bénéficier d'une base de comparaison, nous allons reprendre l'empilement de référence décrit dans le chapitre 4 qui a servi à la caractérisation des JTM-MgO par IBS. La stratégie d'oxydation de la barrière reste également calquée sur le MgO mais il y a une différence importante ici liée à l'utilisation d'une cible céramique (SrTiO<sub>3</sub>) et non d'une cible métallique (Mg). Ceci est dû au fait qu'il n'existe pas de cible de SrTi sur le marché.

Par souci de fiabilité de la comparaison, nous réduirons cette dernière à la température « standard » de 340°C. Dans un second temps, nous explorerons des températures plus élevées jusqu'à 700°C qui est la température de cristallisation la plus élevée pour le STO, ce qui conduira à des modifications notables de l'empilement de référence. Nous chercherons à vérifier la température de cristallisation du STO déposé par IBS et sa compatibilité avec des électrodes magnétiques conventionnelles.

### SOMMAIRE

---

1. PROPRIETES MAGNETIQUES ET DE TRANSPORT DES JTM-STO PLEINE TRANCHE .....	129
1.1. <i>Résultats expérimentaux brut de dépôt (sans post oxydation).</i> .....	129
1.1.1. Mise en évidence d'un couplage FM dans les JTM-STO .....	129
1.1.2. Transport dans les JTM-STO brut de dépôt .....	134
1.2. <i>Résultats expérimentaux avec post oxydation</i> .....	136
1.2.1. Pression d'oxygène .....	139
1.2.2. Puissance du plasma .....	140
1.2.3. Ratio Ar/O <sub>2</sub> .....	141
1.2.4. Vitesse de dépôt .....	142
1.2.5. Analyses compositionnelles .....	144
1.2.6. Bilan de l'oxydation .....	147
2. PROPRIETES STRUCTURALES ET COMPOSITIONNELLES DES JTM-STO .....	149
2.1. <i>Recuit de référence à 340°C</i> .....	150
2.2. <i>Recuits à haute température: 500 et 700°C</i> .....	152
3. PROPRIETES DE TRANSPORT DES JTM RECUTES A HAUTE TEMPERATURE .....	158
3.1. <i>Empilement pour les recuits à haute température</i> .....	158
3.1.1. Jonctions à « double coercitif » .....	158
3.1.2. Jonctions « en deux fois » (DRGDR) .....	159
3.2. <i>Résultats</i> .....	164
4. PROPRIETES DE TRANSPORT DES JTM-STO « NANO-STRUCTUREES » .....	168
4.1. <i>Résultats des mesures de transport effectuées au VEECO</i> .....	168
4.2. <i>Caractéristiques électriques des JTM-STO</i> .....	170

## Chapitre 5: Jonctions tunnel magnétiques SrTiO<sub>3</sub> par IBS

4.3. Mécanismes de claquage.....	178
5. CONCLUSION.....	182
BIBLIOGRAPHIE .....	184

## 1. PROPRIETES MAGNETIQUES ET DE TRANSPORT DES JTM-STO PLEINE TRANCHE

Dans un premier temps, nous avons identifié les paramètres pertinents pouvant influencer le transport tunnel dépendant du spin à travers la cristallisation ou la stœchiométrie des couches lors de l'élaboration des empilements. Il s'agit:

- Des paramètres de dépôt :
  - courant d'ions et tension du canon,
  - pression de dépôt (ce paramètre ne peut être que très peu modifié, une pression trop élevée provoquant des décharges et l'instabilité du plasma dans le canon),
- Des paramètres d'oxydation :
  - avec et sans post-oxydation,
  - nature de l'oxydation : naturelle ou radicalaire,
  - débit d'oxygène, pression d'oxygène, ratio Ar/O<sub>2</sub>,
- Des paramètres de recuit :
  - chauffage conventionnel ou RTA,
  - température,
  - durée du recuit,
  - rampe et descente.

### 1.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX BRUT DE DEPOT (SANS POST OXYDATION)

#### 1.1.1. MISE EN EVIDENCE D'UN COUPLAGE FM DANS LES JTM-STO

Le cycle d'hystérésis d'une jonction STO de « référence » en fonction de l'épaisseur de la barrière est présenté sur la Figure 86. Ici, la barrière n'a subi aucune post-oxydation.



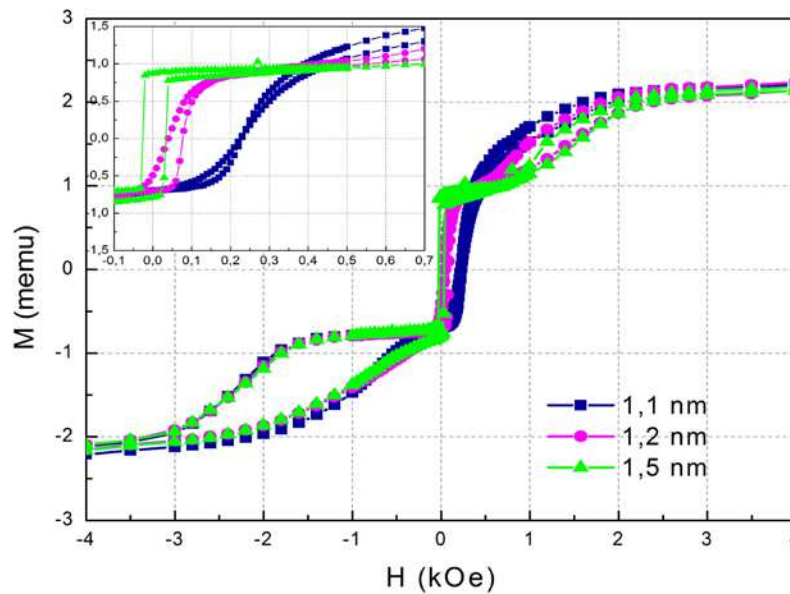


Figure 86 - Cycle d'hystérésis de jonctions standards recuites à 340°C composées de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / STO(1,1 – 1,2 et 1,5) / CoFeB(3) (en nm).pour différentes épaisseurs de barrière SrTiO<sub>3</sub> non oxydée.

La jonction ayant une barrière de 1,5 nm d'épaisseur présente les caractéristiques attendues des jonctions standards, c'est-à-dire celles d'un SAF piégé par un AF (cf. Figure 64). Le champ de spin flop vaut environ 500 Oe (*450 Oe*) et de champ d'échange environ 1500 Oe (*1250 Oe*). La couche libre affiche un champ coercitif de 35 Oe (*35 Oe*). Ces résultats sont très proches de ceux des jonctions MgO de référence (*en italique*), ce qui indique une bonne maîtrise du dépôt de STO à partir d'une cible céramique avec une certaine innocuité sur l'empilement complet.

En diminuant l'épaisseur de la barrière en dessous de 1,5 nm, on observe un décalage du cycle de la couche libre vers les champs positifs. Ce décalage est le signe d'un couplage ferromagnétique (CF) à travers la barrière entre les deux électrodes de CoFeB. Le champ caractéristique de ce couplage, appelé  $H_{CF}$  et défini par la position en champ du centre du cycle de la couche libre, augmente lorsque l'épaisseur de la barrière diminue. A 1,1 nm d'épaisseur, le spin flop du SAF et le retournement du moment magnétique de la couche libre surviennent quasiment pour les mêmes valeurs de champ appliqué ; l'état antiparallèle de la jonction n'est donc plus défini de manière évidente.

Le couplage observé dans les jonctions à barrière STO peut provenir soit d'un couplage de type Néel dû à la rugosité de la barrière, soit d'un couplage dû à la présence de *pinholes*, soit d'un couplage d'échange indirect (IEC) à travers la barrière de SrTiO<sub>3</sub>, intrinsèque au matériau (cf. Figure 46 et Figure 47).

Pour rappel, le couplage de Néel ou couplage « peau d'orange » intervient dans les empilements rugueux<sup>[NEE\_62]</sup>, qui à la manière d'une peau d'orange, présentent de petites irrégularités, chaque bosse ou chaque dépression constituant un petit dipôle magnétique, de moment positif ou négatif. Les charges magnétiques interagissent à travers la couche non magnétique ce qui aboutit à un couplage ferromagnétique car dans la configuration parallèle, les charges magnétiques créées de part et d'autres de la couche non magnétique se compensent. Ce couplage induit un décalage du cycle hystérésis de la couche libre vers les champs positifs et diminue également la stabilité des antiferromagnétiques synthétiques.

L'énergie de couplage est décrite par la formule suivante<sup>[KOO\_99]</sup> :

Équation 3

$$J \propto \frac{\pi^2 \cdot h \cdot M_1 \cdot M_2}{\lambda \cdot \sqrt{2}} \cdot \exp\left(-\frac{2\pi\sqrt{2} \cdot t}{\lambda}\right)$$

où  $M_1$  et  $M_2$ , sont les aimantations des couches ferromagnétiques situées de part et d'autres de la couche non magnétique,  $t$ , l'épaisseur de la couche non magnétique,  $h$  et  $\lambda$ , l'amplitude et la longueur d'onde de la rugosité associée.

Les *pinholes* ou *têtes d'épingle* sont, quant à eux, des défauts dans la barrière telles que des impuretés, des lacunes d'oxygène et des chemins de conduction. Elles se manifestent également par des zones discontinues de la barrière à travers lesquelles les couches ferromagnétiques se rejoignent. Ce couplage apparaît donc pour de faibles épaisseurs de la barrière et/ou lorsque la rugosité des couches inférieures est importante. Dans ce cas, le couplage direct induit par la présence de *pinholes* est ferromagnétique afin d'avoir l'aimantation des deux couches continues dans la zone de contact. Les *pinholes* provoquent des chemins de conduction ohmique voire des courts circuits pour la jonction tunnel et ont pour effet de shunter la TMR.

Afin de déterminer l'origine du couplage ferromagnétique présent entre les deux électrodes ferromagnétiques, nous avons réalisé des jonctions dans lesquelles ce couplage est présent. L'épaisseur de la barrière est donc inférieure à 1,3 nm et l'empilement d'étude, le suivant : PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO(0,7 < e < 1,3)** / CoFeB(3) (en nm). La Figure 87 présente les cycles d'aimantation de ces jonctions. A partir de ces cycles sont extraits  $H_C$ , la valeur du champ coercitif de la couche libre de CoFeB 3 nm, et  $H_{CF}$ , la valeur du champ de couplage FM entre les deux électrodes. Ces valeurs sont regroupées sur la Figure 88 en fonction de l'épaisseur de la barrière.

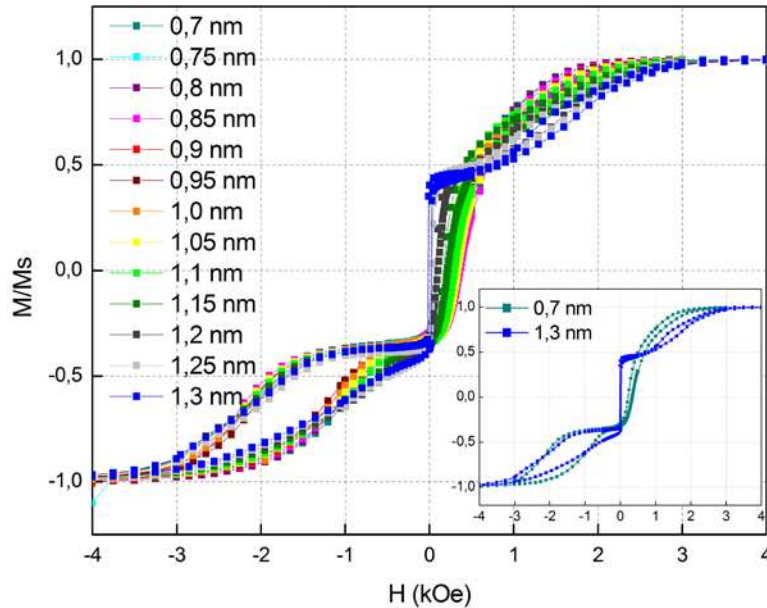


Figure 87 -Cycle d'hystérésis normalisé des jonctions standards recuites à 340°C composées de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / STO( $\epsilon < 1,3$ ) / CoFeB(3) (en nm) pour des épaisseurs de barrière SrTiO<sub>3</sub> non oxydée inférieures à 1,3 nm. En dessous de cette épaisseur, on observe un couplage ferromagnétique entre les électrodes de CoFeB, à travers la barrière.

La Figure 88 présente deux domaines distincts: une zone d'oscillation avec piégeage fort et une zone d'extinction. En dessous de 1,15 nm,  $H_C$  et  $H_{CF}$  oscillent autour de valeurs élevées en fonction de l'épaisseur de la barrière avec une période d'environ 0,2 nm. Au dessus de 1,15 nm,  $H_{CF}$  et  $H_C$  décroissent fortement jusqu'à s'annuler. Les oscillations peuvent s'expliquer par le fait que la bande interdite de l'oxyde n'est pas encore formée pour ces épaisseurs. La barrière adopte alors un comportement « métallique » et les oscillations observées sont dues à des interférences entre les fonctions d'onde des électrons due à des réflexions (dépendantes du spin) aux interfaces entre les électrodes ferromagnétiques et la barrière « métallique »<sup>[BRU\_93]</sup>, c'est-à-dire à un couplage RKKY.

Au dessus de 1,15 nm, le gap de l'oxyde semble être formé puisque ces oscillations disparaissent et la barrière a un comportement diélectrique.

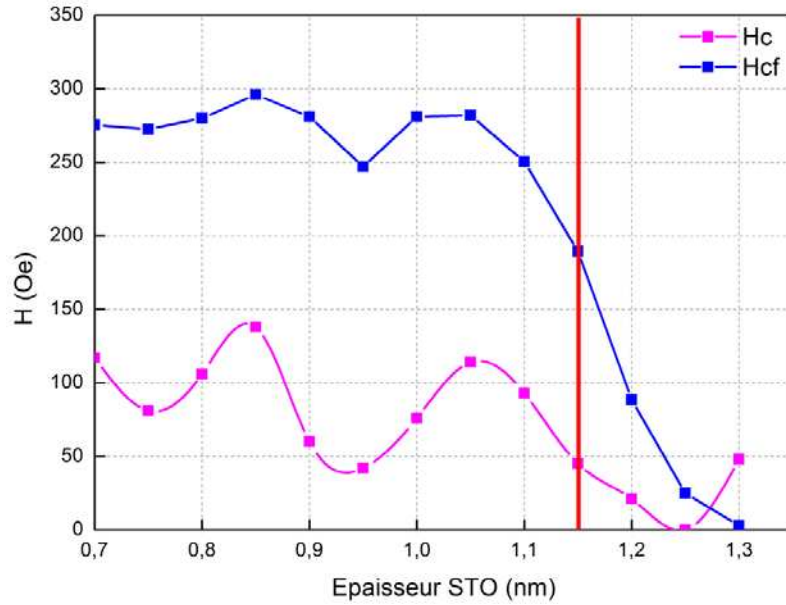


Figure 88 - Champ coercitif,  $H_c$ , et champ d'échange,  $H_{cf}$ , en fonction de l'épaisseur de la barrière STO, dans une jonction standard composée de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / SrTiO<sub>3</sub>(e) non oxydé / CoFeB(3) (en nm), recuite à 340°C.

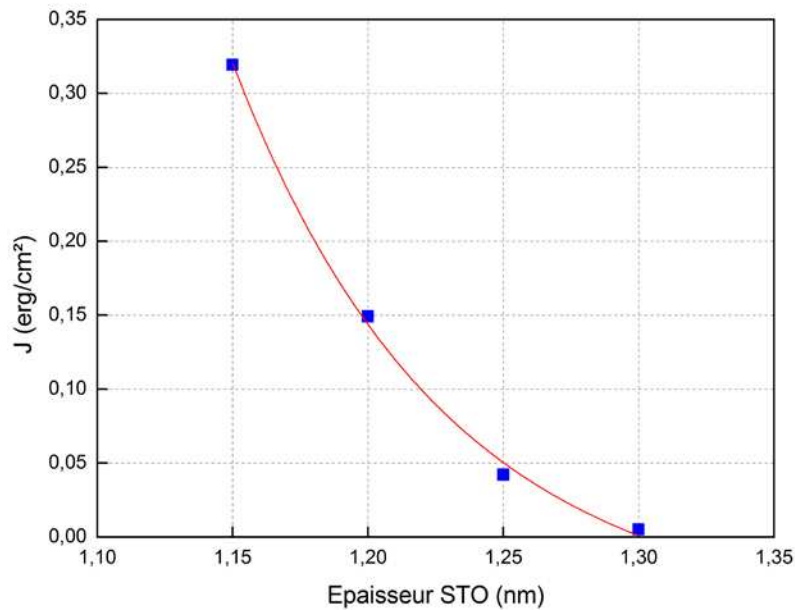


Figure 89 - Constante de couplage entre les deux électrodes ferromagnétiques obtenues d'après [NIS\_11]. La ligne continue représente le fit selon une exponentielle décroissante de la forme  $f(x) = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + y_0$  où  $A_1$ ,  $t_1$  et  $y_0$  sont des constantes.

L'énergie de couplage entre les couches ferromagnétiques est calculée à partir des valeurs de champ d'échange  $H_{cf}$ , des aimantations volumiques et des épaisseurs des couches ferromagnétiques couplées, grâce à la formule suivante <sup>[NIS\_11]</sup> :

$$J = H_{CF} \times \frac{M_{S\ Top} \cdot t_{Top} \cdot M_{S\ Bottom} \cdot t_{Bottom}}{M_{S\ Top} \cdot t_{Top} + M_{S\ Bottom} \cdot t_{Bottom}}$$

Cette énergie n'a été calculée que pour les épaisseurs supérieures à 1,15 nm. Si l'on part de l'hypothèse que le couplage entre les électrodes provient uniquement d'un couplage de Néel (loi exponentielle décroissante), on évalue  $\lambda$ , la longueur d'onde de la rugosité associée, à environ 1 nm. Nous le verrons plus tard, lors des observations TEM, que  $\lambda$  est plutôt de l'ordre de la dizaine de nm.

En conclusion, on observe deux régimes dominants. Le premier concerne les faibles épaisseurs pour lequel la barrière adopte un comportement métallique, car sa bande interdite n'est pas encore formée, et pour lequel on observe alors des oscillations dues à un couplage de type RKKY. Le deuxième régime apparaît pour des épaisseurs de barrière plus importantes. La barrière semble retrouver son caractère isolant mais la rugosité des couches à ces épaisseurs semble jouer un rôle prépondérant. Il est alors difficile de pouvoir corrélérer ces résultats aux prédictions théoriques de l'IEC (Chapitre 2) puisque cela nécessite d'avoir une barrière moins rugueuse, donc fine, et conservant un caractère diélectrique, deux conditions qui à ce jour ne sont pas réunies.

### 1.1.2. TRANSPORT DANS LES JTM-STO BRUT DE DEPOT

La TMR et le RA de ces jonctions sont reportés sur la Figure 90. Aucun transport n'est observé dans les jonctions ayant une barrière d'épaisseur inférieure à 1,3 nm. Cette épaisseur correspond à l'épaisseur pour laquelle les cycles d'aimantation des jonctions ne présentent plus d'état antiparallèle bien défini. A partir de 1,3 nm, le transport est restauré mais les valeurs de TMR sont faibles (< 5 %). Au-delà de 1,5 nm, le RA suit une loi exponentielle en fonction de l'épaisseur de STO, prévu par le modèle de Simmons <sup>[SIM\_63]</sup>.

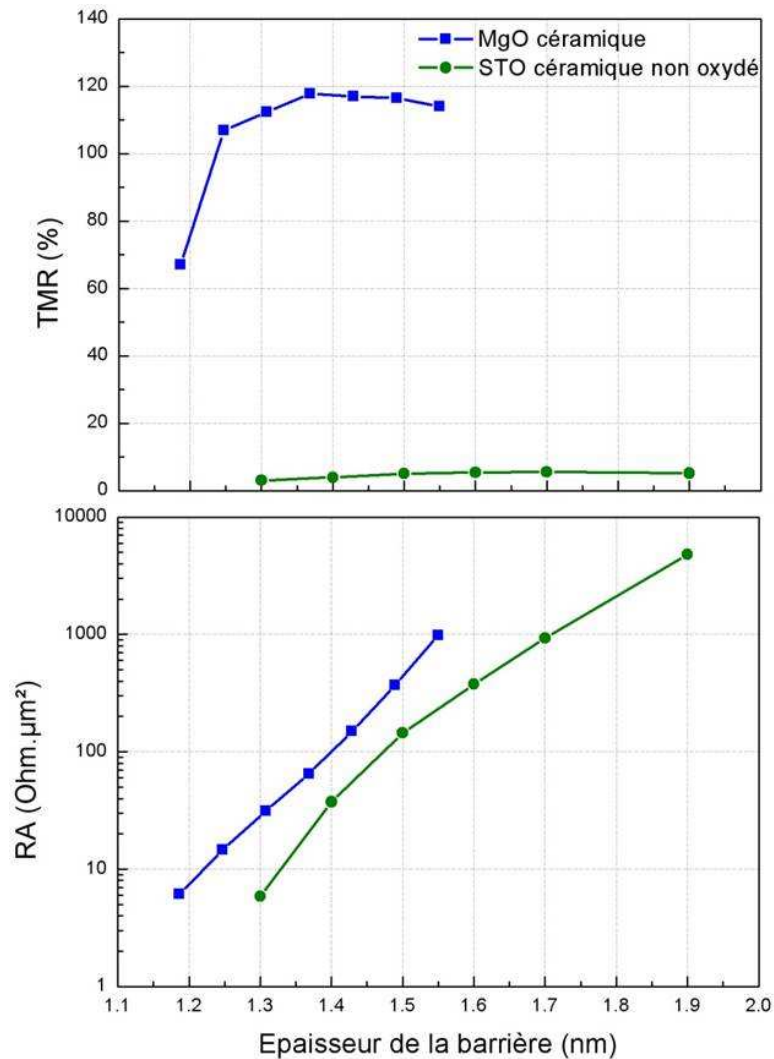


Figure 90 - TMR et RA en fonction de l'épaisseur de la barrière non oxydée de SrTiO<sub>3</sub> céramique et de MgO céramique dans des jonctions standards composée de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / SrTiO<sub>3</sub>(e) non oxydé / CoFeB(3) (en nm), recuites à 340°C.

Par souci de validité de la comparaison, ici, ces résultats de transport sont confrontés ici à ceux obtenus pour des jonctions MgO déposées par pulvérisation cathodique mais également à partir d'une cible céramique de MgO<sup>[MAR\_11]</sup>. On ne sera pas surpris de constater que les premiers résultats obtenus à partir du SrTiO<sub>3</sub> céramique sont loin d'égaler ceux obtenus pour le MgO céramique en termes de TMR. La TMR est limitée à 5,5 % dans le cas du STO alors qu'elle atteint 117,8 % dans le cas du MgO. Cependant, pour des épaisseurs identiques, supérieures ou égales à 1,3 nm, le RA du STO est inférieur à celui de MgO, ce qui est un premier élément de réponse à l'objectif fixé.

## 1.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC POST OXYDATION

L'intérêt d'une étape d'oxydation après le dépôt de la barrière de SrTiO<sub>3</sub> est mis en évidence sur la Figure 91 où sont reportés les cycles d'hystérésis des jonctions de référence pour différentes épaisseurs de STO.

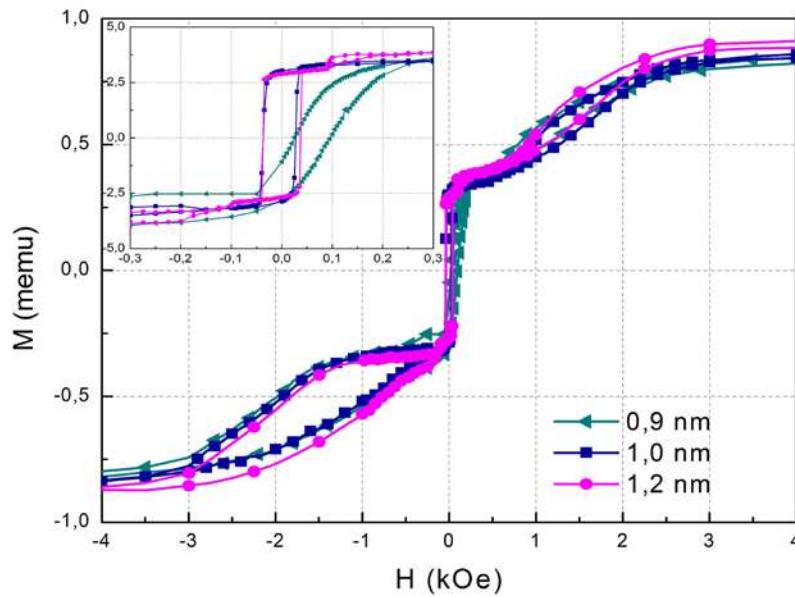


Figure 91 - Cycle d'hystérésis de jonctions standards recuites à 340°C composées de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / STO(0,9-1,0 ou 1,2) + NatOx. 1 Torr 1 s / CoFeB(3) (en nm).pour différentes épaisseurs de barrière SrTiO<sub>3</sub> oxydée naturellement sous 1 Torr d'oxygène pendant 1 s.

L'oxydation de la barrière a été réalisée par voie naturelle sous 1 Torr d'oxygène pendant 1 seconde. Sans oxydation, on a vu qu'un couplage ferromagnétique s'établissait entre les électrodes dès 1,2 nm de STO (cf. Figure 86). Avec oxydation, cette limite en épaisseur critique est désormais repoussée à 0,9 nm comme le montre le cycle d'hystérésis de la jonction de 0,9 nm d'épaisseur de STO qui est le seul à présenter un décalage du cycle de la couche libre vers les champs positifs (cf. Figure 91). Cette « guérison » pourrait être l'indication soit d'une diminution de la quantité de lacunes d'oxygène présentes dans la barrière à l'état brut de dépôt, pouvant modifier le couplage d'échange indirect (IEC) ou limiter la formation de *pinholes*.



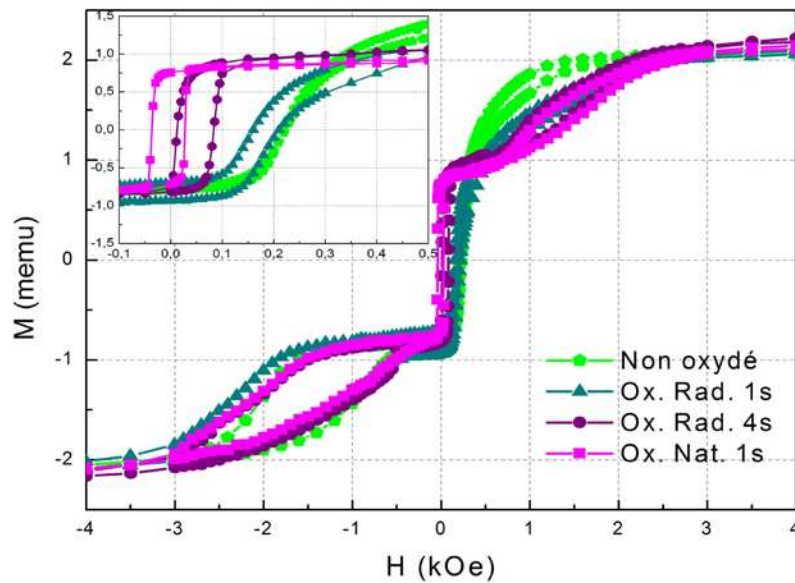


Figure 92 - Cycle d'hystérésis de jonctions standards recuites à 340°C composées de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / STO(1,0) + Ox. / CoFeB(3) (en nm) fonction des conditions d'oxydation.

La Figure 92 montre l'influence de la nature de l'oxydation sur les cycles d'hystérésis des jonctions ayant une barrière de STO de 1,0 nm d'épaisseur. L'oxydation naturelle a été réalisée sous 1 Torr d'oxygène durant 1 seconde et l'oxydation radicalaire à 200 W dans un mélange de 13 sccm d'argon et de 9 sccm d'oxygène durant 1 ou 4 secondes. Comme attendu (cf. Figure 86), on observe un couplage ferromagnétique entre les électrodes pour la jonction sans oxydation. Ce couplage disparaît une fois la jonction oxydée par voie naturelle durant 1 seconde. En revanche, 1 seconde d'oxydation radicalaire est sans effet et 4 secondes suffisent tout juste à ce que ce couplage diminue.



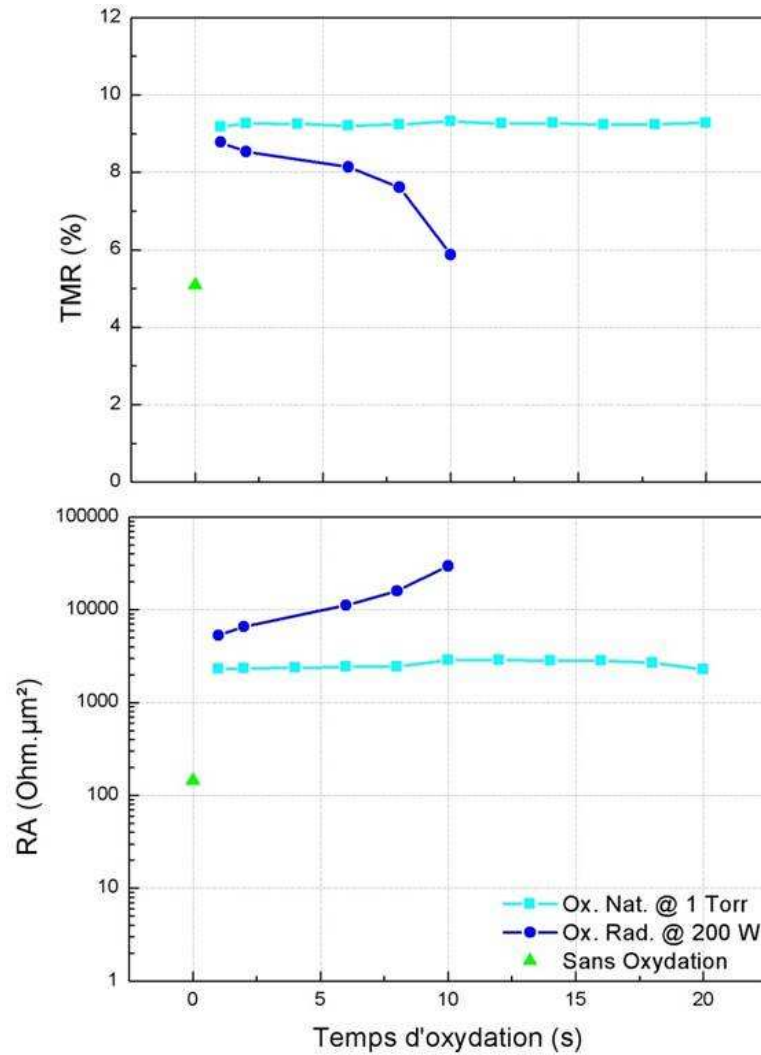


Figure 93 - TMR et RA en fonction du temps et du type d'oxydation de la barrière SrTiO<sub>3</sub> de 1,5 nm d'épaisseur dans des jonctions composées PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / STO(1,5) + Ox. / CoFeB(3) (en nm) recuites à 340°C.

Les résultats de mesure de transport sont présentés sur la Figure 93, en fonction du temps et types d'oxydation. L'étude est faite pour une épaisseur de barrière de 1,5 nm ici pour favoriser le transport. On montre la possibilité d'une amélioration de la TMR quelle que soit l'oxydation utilisée. De 5,5 % pour la barrière non oxydée, on passe à 9,3 % pour une oxydation naturelle et 8,8 % pour une oxydation radicalaire pour une durée identique de 1 seconde. En revanche, concernant le RA, on passe de 145 Ohm.µm<sup>2</sup> pour la barrière non oxydée à 2300 Ohm.µm<sup>2</sup> pour l'oxydation naturelle et 5274 Ohm.µm<sup>2</sup> pour l'oxydation radicalaire. L'augmentation de RA n'est pas souhaitée mais on peut penser que ce sont les électrodes de CoFeB qui s'oxydent à leur tour, ce qui pourrait être corrigé par la suite.

Le transport semble insensible au temps d'oxydation dans le cas de l'oxydation naturelle. A l'inverse, une diminution de la TMR accompagnée d'une augmentation du RA est observée

dans le cas de l'oxydation radicalaire à mesure que l'on oxyde. Cette tendance confirme l'oxydation parasite des électrodes de CoFeB (l'électrode inférieure en elle-même et/ou l'électrode supérieure lors de la diffusion d'oxygène pendant le recuit). Le procédé d'oxydation radicalaire s'avère donc dommageable sur les jonctions STO. Les radicaux d'oxygène sont en effet par définition très instables (ils ont la possibilité de réagir avec de nombreux composés) et bien qu'ils ne soient pas accélérés (charge neutre), ils semblent réagir très violemment avec la barrière en se recombinant très rapidement.

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation, plusieurs paramètres ont été testés : pression d'oxygène, puissance de plasma, ratio Ar/O<sub>2</sub>, vitesses de dépôt.

### 1.2.1. PRESSION D'OXYGENE

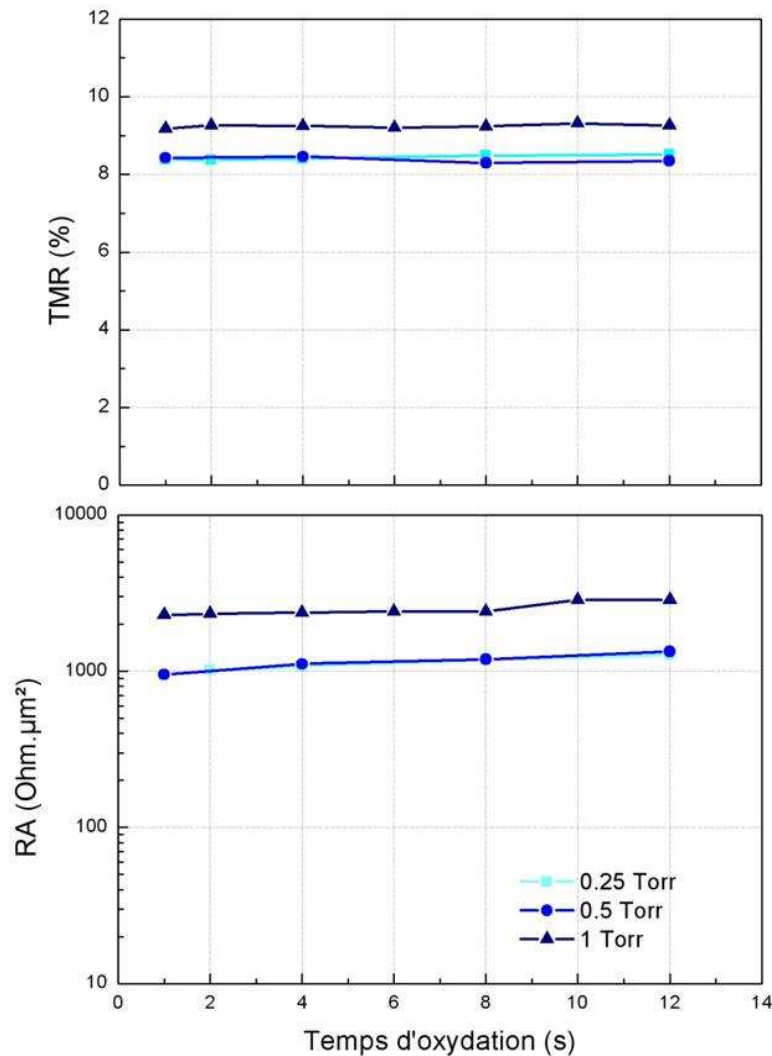


Figure 94 - Influence de la pression d'oxygène sur le transport dans des jonctions standards recuites à 340°C composées de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / STO(1,5) + NatOx. / CoFeB(3) (en nm).

L'influence de la pression d'oxygène sur le transport dans le cas de l'oxydation naturelle est présentée sur la Figure 94. Comme précédemment observé sur la Figure 94, le transport est insensible au temps d'oxydation dans le cas de l'oxydation naturelle quelle que soit la pression d'oxygène utilisée. A l'inverse à durée constante, l'efficacité de l'oxydation semble baisser significativement en dessous de 1 Torr. En dessous de 0,5 Torr, les pressions mesurées ne sont pas fiables (cf. Chapitre 4\2.2.1).

### 1.2.2. PUISSANCE DU PLASMA

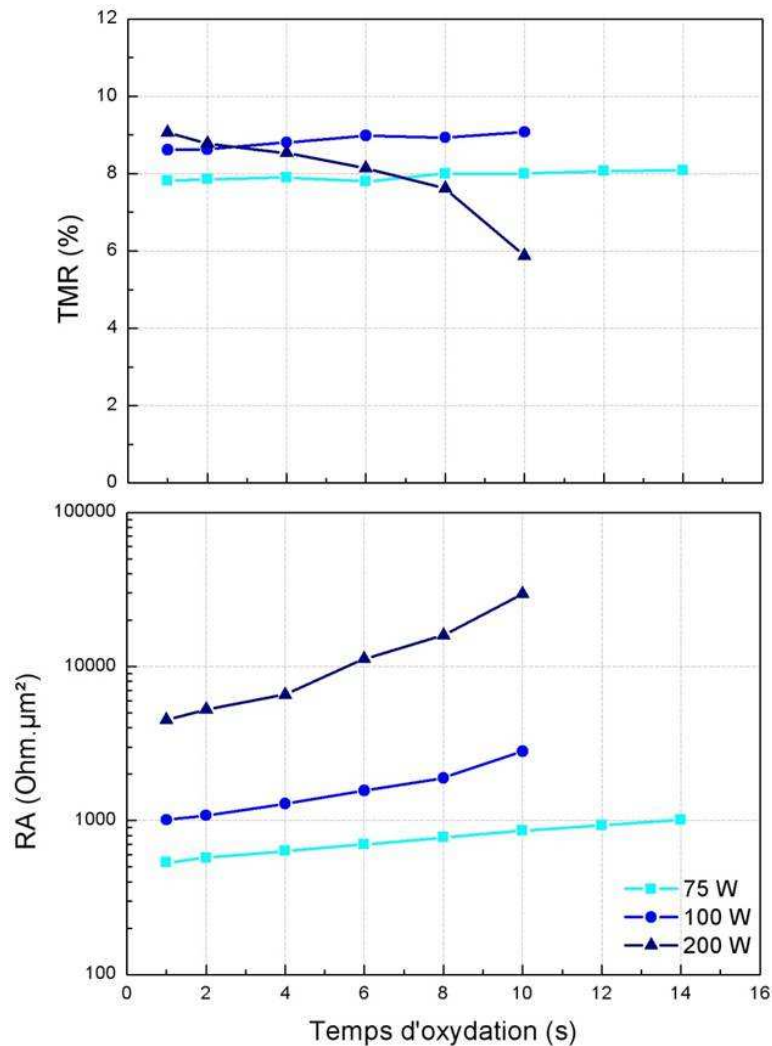


Figure 95 - Influence de la puissance du plasma sur le transport dans des jonctions standards recuites à 340°C composées de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / STO(1,5) + RadOx. / CoFeB(3) (en nm).en fonction du temps d'oxydation de la barrière.

Dans le cas de l'oxydation radicalaire, nous avons fait varier la puissance plasma. Diminuer cette puissance revient à diminuer la quantité d'ions du plasma et de radicaux. Les résultats de ces tests sont reportés sur la Figure 95.

Alors que l'on oxyde clairement les électrodes pour une puissance de 200 W au bout de 4 secondes, diminuer la puissance du plasma permet de retarder cette oxydation indésirable et de minimiser l'augmentation non souhaitée du RA tout en conservant des valeurs de TMR élevées.

### 1.2.3. RATIO AR/O<sub>2</sub>

Il est également possible dans le cas de l'oxydation radicalaire de changer le ratio Oxygène / Argon pour une même puissance de plasma et une même pression. Les résultats de ces tests sont reportés sur la Figure 96. Réduire la quantité l'oxygène revient également à retarder l'oxydation parasite des électrodes.

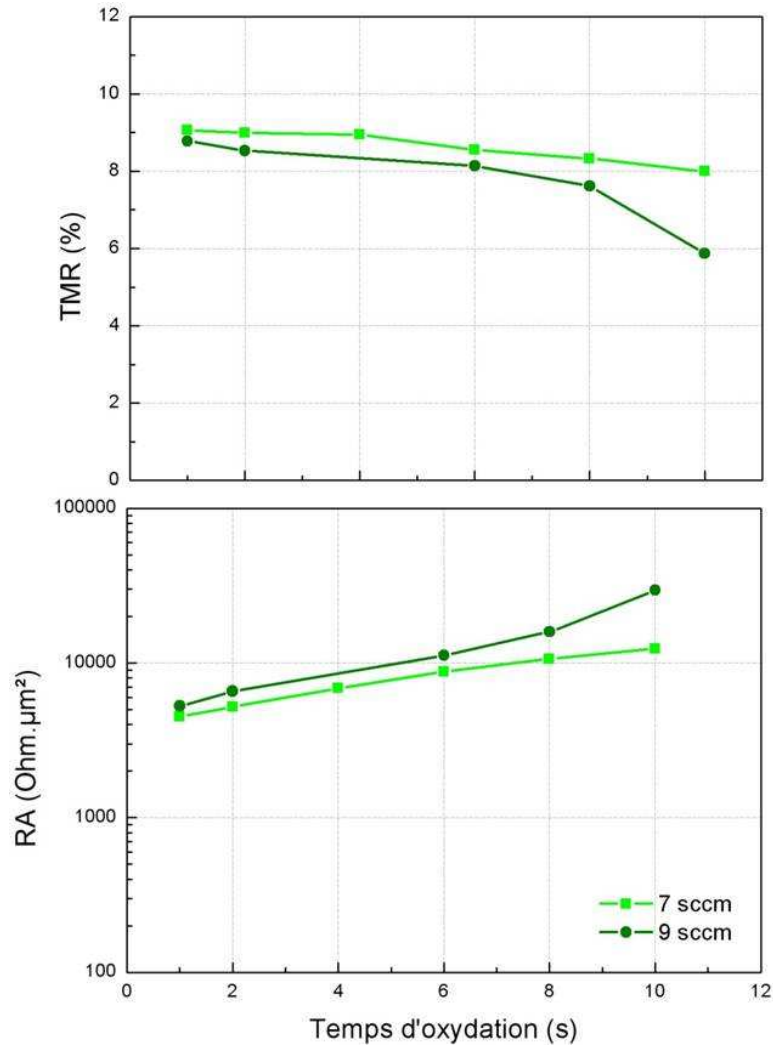


Figure 96 - Influence du ratio  $O_2/Ar$  sur le transport dans des jonctions standards recuites à  $340^\circ C$ , composées de  $PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / STO(1,5) + RadOx.100 W$  13 sccm d'Ar x sccm d' $O_2$  /  $CoFeB(3)$  (en nm).

#### 1.2.4. VITESSE DE DEPOT

Jusqu'à présent, les tests effectués ont été faits sur une barrière STO déposée avec une différence de potentiel aux bornes des grilles d'extraction de 800 V (cf. chapitre 3). Diminuer cette tension de grille permet de réduire la vitesse de dépôt :  $0,115 \text{ \AA.s}^{-1}$  à 800V contre  $0,02 \text{ \AA.s}^{-1}$  à 400 V.

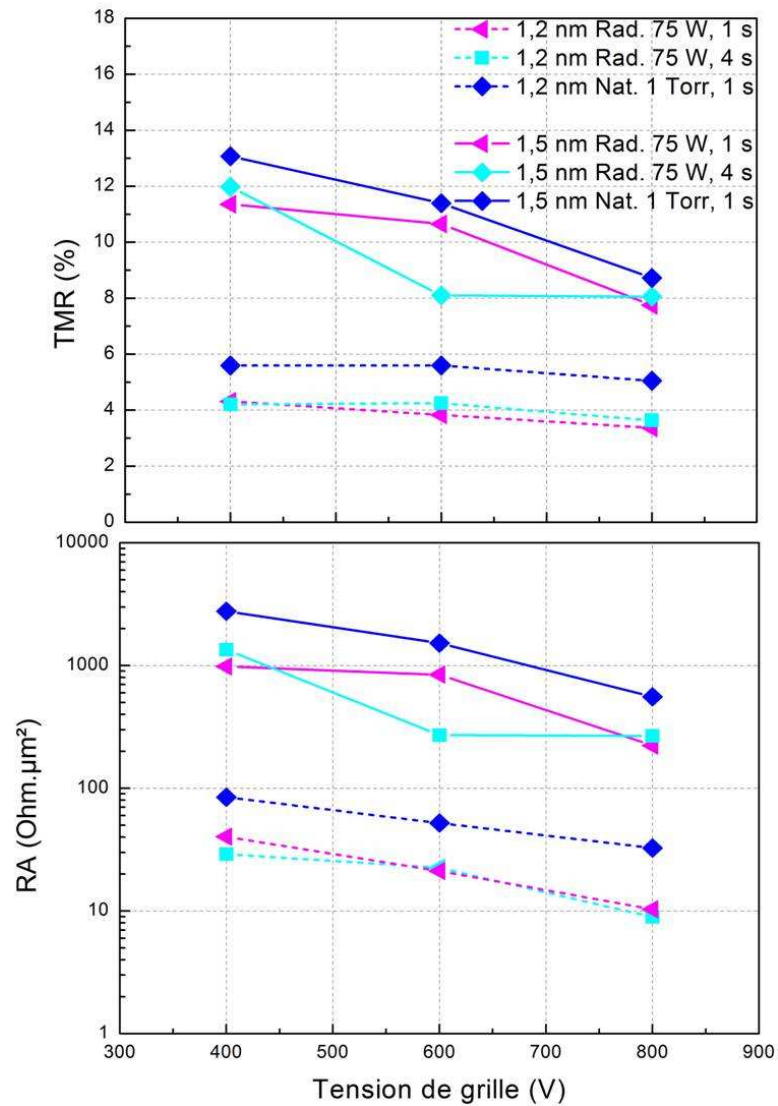


Figure 97 - TMR et RA en fonction de la tension de grille pour différentes conditions d'oxydation de la barrière STO dans des jonctions standards recuites à 340°C composées de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / STO(1,2 ou 1,5) + Ox. / CoFeB(3) (en nm). Les courbes en pointillés, respectivement en trait plein, sont pour 1,2 et 1,5 nm de STO.

La Figure 97 présente les résultats de transport obtenus pour des barrières déposées avec différentes tensions de grille puis oxydées par voies naturelle ou radicalaire. On observe une augmentation significative de la TMR mais aussi du RA lorsque l'on diminue la tension de grille. Cet effet est plus prononcé pour les barrières épaisses (1,5 nm).

Sur la base des tendances identifiées pour chacun des paramètres précédents, les conditions optimales pour une TMR élevée convergent vers :

- Une épaisseur de barrière modérément épaisse : 1,5 nm
- Une tension de grille faible : 400 V

## Chapitre 5: Jonctions tunnel magnétiques SrTiO<sub>3</sub> par IBS

- Une post-oxydation par voie naturelle
- Un ratio O<sub>2</sub>/Ar faible : 7 sccm / 13 sccm
- Une durée d'oxydation courte : 1 sec

Dans ces conditions, on atteint la valeur record pour cette étude qui est de 13 % (pour un RA de 2773,6 Ohm.μm<sup>2</sup>).

Les conditions optimales en termes de bas RA différent et conduisent à un jeu de paramètres opposé:

- Une épaisseur de barrière faible : 1,0 nm
- Une tension de grille forte : 800 V
- Une post-oxydation par voie radicalaire
- Une puissance plasma de 75 W
- Un ratio O<sub>2</sub>/Ar de 9 sccm / 13 sccm
- Une durée d'oxydation modérément longue : 4 sec

Dans ces conditions, on atteint la valeur record pour cette étude qui est de 8,9 Ohm.μm<sup>2</sup> (pour une TMR de 3.6 %).

Ces tendances opposées indiquent que les bas RA sont favorisés par les conditions de croissance et d'oxydation de la barrière les plus énergétiques, ce qui laisse penser que ce sont les lacunes d'oxygène qui dominent sur la qualité tunnel de la barrière. A contrario, ces conditions sont trop agressives pour les électrodes de CoFeB et conduisent à une dégradation de la TMR.

Ces observations rejoignent les constats de la littérature CMOS et des capacités MIM<sup>[GUI\_05]</sup> sur le STO dont la croissance, bien que les épaisseurs mises en jeu soient plus importantes, est dominée par le phénomène de formation de lacune d'oxygène. Ces dernières sont en général « guéries » par un traitement thermique oxydant.

Les conditions inverses préservent les électrodes de CoFeB de l'oxydation parasite et permette un gain significatif sur la TMR mais la guérison de la barrière reste incomplète. Des caractérisations structurales fines vont peut-être répondre à ses hypothèses.

### 1.2.5. ANALYSES COMPOSITIONNELLES

Afin de connaître la stœchiométrie de la couche de STO avant et après oxydation, des mesures RBS et NRA ont été effectuées sur des échantillons composés de Si / Ta (10) / STO (20) / Ta (10) (en nm) non recuits. Un échantillon supplémentaire de référence composé de Si / Ta (10) a servi à déterminer le signal provenant de l'oxygène contenu en surface de la

## Chapitre 5: Jonctions tunnel magnétiques SrTiO<sub>3</sub> par IBS

couche de protection de Ta afin de ne pas le confondre avec le signal de l'oxygène contenu dans le STO.

Nous rappelons ici les principes des principales techniques utilisées.

### i.RBS

L'analyse RBS (*Rutherford Back Scattering*) consiste à partir de l'étude de la quantité et de la distribution en énergie de particules rétrodiffusées, d'identifier la masse des atomes, leur répartition et leur concentration dans un volume. Le principe de la mesure repose sur l'étude de la diffusion élastique entre les noyaux d'un flux d'ions incident de haute énergie et les atomes du matériau au repos à analyser (cf. Figure 98).

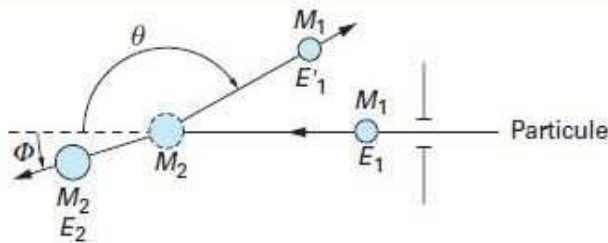


Figure 98 - Principe de la rétrodiffusion Rutherford

Les échantillons sont placés dans la chambre d'analyse sous un vide de  $2 \times 10^{-6}$  Torr, la zone à étudier étant face au faisceau de particules incidentes. Ce dernier est constitué par un flux d'ions  $4\text{He}^+$  d'énergie égale à 1.0 MeV délivré par l'accélérateur électrostatique de type Van de Graaff du CENBG (Centre Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan), et forme sur la cible un courant incident de 5 nA pour une surface d'analyse de quelques  $\text{mm}^2$ . Les particules incidentes rétrodiffusées par les noyaux des atomes cibles sont détectées à  $155^\circ$  de la direction initiale et après traitement par la chaîne d'acquisition formeront des spectres. Les échantillons ont été inclinés par rapport à la normale afin de s'affranchir des phénomènes de canalisation du substrat.

De par son mécanisme, la RBS ne permet pas d'identifier les atomes plus légers en masse atomique que la particule incidente.

### ii.NRA

La NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) consiste à se servir des réactions nucléaires pour pouvoir détecter et doser un élément chimique. Le dosage est isotopique avec parfois le choix de plusieurs réactions possibles pour un même isotope. La mesure par méthode RBS de



l'oxygène est délicate dans le cas d'échantillon déposé sur des substrats de silicium à cause de la superposition du signal du substrat de silicium à celui de l'oxygène. La méthode NRA est une alternative car elle permet de dissocier le signal de l'oxygène de celui du substrat.

Dès que la particule chargée à une énergie suffisante pour vaincre la barrière coulombienne, elle interagit avec un noyau de la cible selon la réaction  $A + a \rightarrow B + b + n\gamma$  qui s'écrit habituellement sous la forme  $A(a,b)B$ . La nature et le nombre de particules incidentes  $a$  étant connus, l'identification et la mesure du nombre de particules "signature"  $b$  émises au cours de l'analyse permettent d'identifier et de quantifier les noyaux  $A$ .  $B$  correspond au produit de la réaction nucléaire (cf. Figure 99).

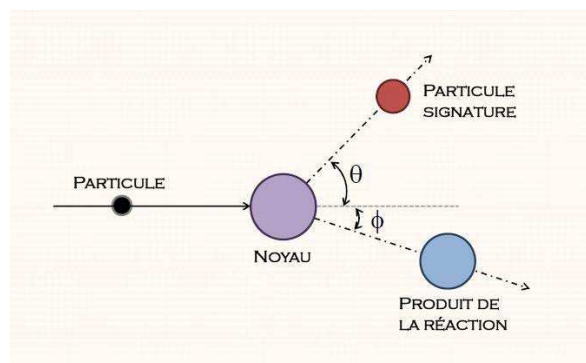


Figure 99 - Représentation schématique d'une réaction nucléaire

La détermination de la quantité d'oxygène a été effectuée par réaction nucléaire de type  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ . L'énergie des deutons (atomes d'hydrogène de numéro de masse  $A=2$ ) incidents est de 930 keV. Le détecteur placé à  $150^\circ$  de la direction incidente est écranté par une feuille de mylar d'épaisseur  $10\mu\text{m}$  (ne laisse passer que les protons). La comparaison à un étalon de référence - un film mince référence de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{O} = 708.10^{15} \text{ at/cm}^2$ ) déposée sur silicium permettra de déterminer pour une charge totale intégrée donnée la quantité d'oxygène présent dans l'échantillon considéré. Cette valeur sera utilisée également dans les simulations RBS.

Les résultats des analyses RBS et NRA sur nos échantillons sont synthétisés ci-dessous. La composition chimique de la barrière a ainsi été évaluée pour différentes conditions de croissance et d'oxydation et différentes tensions de grille appliquées lors du dépôt de STO. Les concentrations sont exprimées en pourcentage atomique (at %) dans le Tableau 2.

Tension de grille (V)	Oxydation	Sr (±1)	Ti (±1)	O (±2)	Stœchiométrie
800	∅	14	20	66	Sr <sub>1</sub> Ti <sub>1,37</sub> O <sub>4,57</sub>
800	Rad. 75W 4s	14	19	67	Sr <sub>1</sub> Ti <sub>1,34</sub> O <sub>4,84</sub>
800	Nat. 1T 1s	13	18	69	Sr <sub>1</sub> Ti <sub>1,40</sub> O <sub>5,28</sub>
400	∅	10	16	74	Sr <sub>1</sub> Ti <sub>1,67</sub> O <sub>7,65</sub>
400	Nat. 1T 1s	10	15	75	Sr <sub>1</sub> Ti <sub>1,67</sub> O <sub>8,19</sub>

Tableau 2 - Stœchiométrie de la couche de STO en fonction des conditions d'oxydation et de la tension de grille appliquée lors du dépôt de STO. Les concentrations sont exprimées en pourcentage atomique (%)

Les résultats indiquent des compositions sur-stœchiométriques avec un excès de TiO<sub>x</sub> dans ces échantillons non recuits. Cet écart à la composition nominale peut provenir de la cible céramique elle-même et/ou d'une différence de rendement de pulvérisation entre Ti et Sr qui pourrait être exacerbée par l'IBS. Cet effet est d'autant plus marqué ici que la tension de grille est faible. Etant donnée la précision de mesure relativement faible sur l'oxygène, nous n'en tirerons pas de tendance plus détaillée sur l'effet de la tension de grille et des conditions d'oxydation.

#### 1.2.6. BILAN DE L'OXYDATION

L'intégralité des résultats de transports est résumée ici et synthétisée dans un diagramme TMR vs. RA.

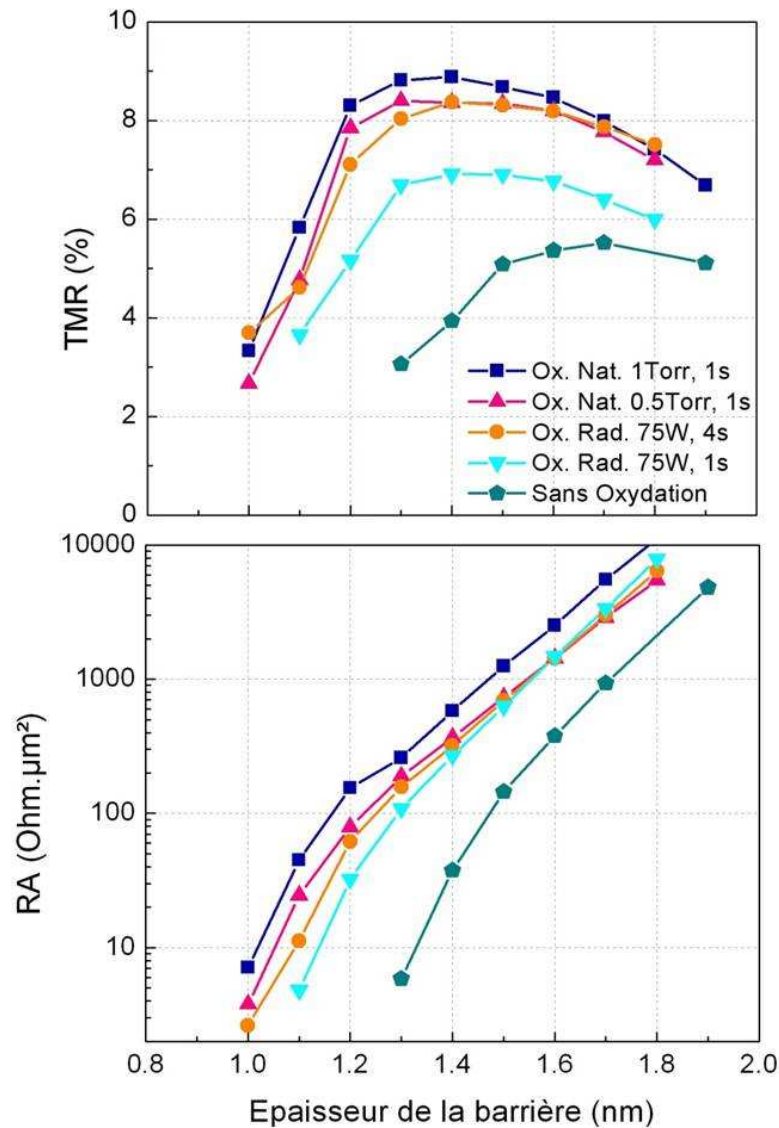


Figure 100 - TMR et RA en fonction de l'épaisseur de la barrière STO déposé à 800 V dans différentes conditions d'oxydation de la barrière, après un recuit à 340°C. L'empilement est composé de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / SrTiO<sub>3</sub>(e) / CoFeB(3) (en nm).

Sans oxydation post dépôt de la barrière déposée à 800 V, aucun transport n'est observé en dessous de 1,3 nm. Une barrière de 1,5 nm d'épaisseur permet d'atteindre un maximum de TMR de 5,5 %.

Il est possible d'observer du transport pour des épaisseurs de barrière allant jusque 1,0 nm avec une étape d'oxydation supplémentaire qui tend à guérir cette dernière des lacunes d'oxygène accumulées pendant le dépôt. Le maximum de TMR observé dans cette série a atteint 8,88 % après oxydation naturelle. L'oxydation radicalaire permet quant à elle d'obtenir les plus bas RA, jusque 2,63 Ohm.μm<sup>2</sup> mais au détriment de la TMR 3,7 %

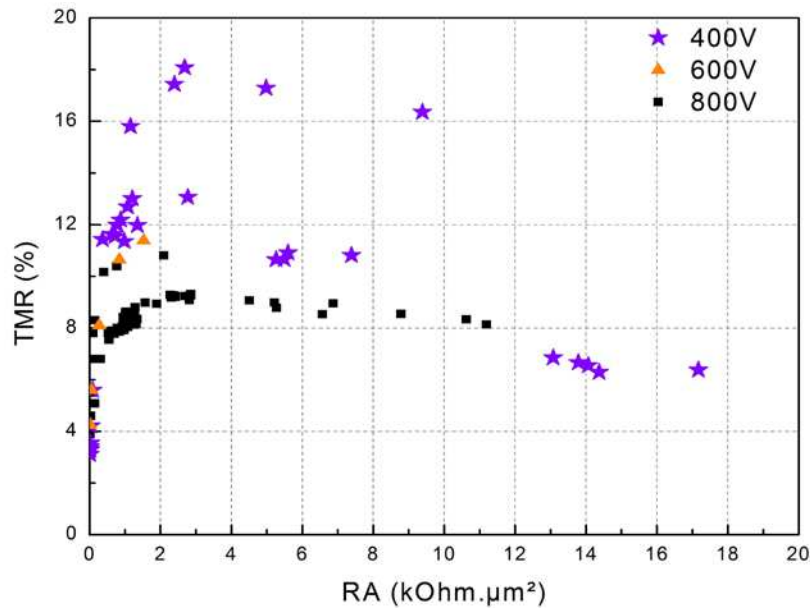


Figure 101 - TMR et RA pour différentes tension de grilles, toutes épaisseurs et conditions d'oxydation de la barrière confondues.

Dans la représentation généralisée TMR vs. RA, on voit apparaître deux branches pour chaque série de tensions de grille. Ces deux branches correspondent à deux périodes chronologiquement séparées entre lesquelles l'équipement de dépôt a subi un changement de grille et une calibration de l'uniformité du dépôt des couches et notamment de celle de STO. Cette calibration a permis d'améliorer nos propriétés de transport et d'atteindre plus de 18 % de TMR (alors qu'elle était limitée à 13 % auparavant), l'empilement complet étant plus uniforme. Cet artefact mis à part, on remarque deux tendances similaires pour les 3 tensions de grilles. Les TMR maximales sont obtenues pour un RA compris entre 2 et 10 kOhm.μm<sup>2</sup>. En dessous de 2 kOhm.μm<sup>2</sup>, c'est-à-dire dans la région des faibles RA, la TMR chute rapidement quelque soit la tension de grille. Étonnamment, la branche correspondant à une tension de grille de 400 V rejoint subitement celle des 800 V au-delà de 12 kOhm.μm<sup>2</sup>, ce qui correspond en fait à des épaisseurs supérieures ou égales à 1,8 nm.

## 2. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET COMPOSITIONNELLES DES JTM-STO

Afin de connaître la température de cristallisation du STO et connaître le comportement des différents matériaux dans les empilements standards lors de recuits à haute température, une étude de la structure et de la composition des jonctions a été réalisée. Dans un premier temps, des mesures XRD ont été effectuées après des recuits à 340, 400, 450, 500, 550, 600,

650 et 700°C mais les couches étant trop fines et le STO ayant très peu de signal, cette technique a été abandonnée.

La microscopie à transmission, ayant fait ses preuves sur les jonctions MgO, a alors été retenue pour l'étude des propriétés structurales et compositionnelles des jonctions à barrière STO. Des empilements composés de Si (substrat) / SiO<sub>2</sub>(1 μm) / Ta(10) / TaN(40) / Ta(5) / PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / STO(1,5) / CoFeB(3) / Ta(5) / Ru(7) (en nm) et recuits à 340, 500 et 700 °C ont été observés dans lesquels le STO a été déposé à 400 V et oxydé naturellement dans 1 Torr d'oxygène durant 1 s. Par ailleurs, la couche de croissance de la jonction standard constituée de Ta(3) / CuN(30) / Ta(5) (en nm) a été remplacée par l'empilement Ta(10) / TaN(40) / Ta(5) (en nm), pour des questions de diffusion du silicium et du cuivre lors des recuits à haute température. Ce type de couche de croissance est déjà utilisé par l'entreprise Crocus. Déposé dans le bâti SPTS, il donne des résultats de transport un peu moins bons que pour ceux des empilements sur Ta(3) / CuN(30) / Ta (5).

### 2.1. RECUIT DE RÉFÉRENCE À 340°C

Les images TEM de l'échantillon recuit à 340°C présente peu de rugosité et des interfaces bien définies (cf. Figure 102). Le STO apparaît amorphe (cf. Figure 103), ce qui peut expliquer en partie les faibles valeurs de TMR obtenues dans ces jonctions. En revanche, les électrodes de CoFeB ainsi que le CoFe et le Ru sont polycristallins. Une étude plus poussée serait nécessaire afin de déterminer la structure de cristallisation des électrodes de CoFeB et ainsi d'ajuster les paramètres de simulations. En effet pour le moment, les calculs ab-initio n'ont été réalisés que dans un système constitué de CoFeB bcc (001).

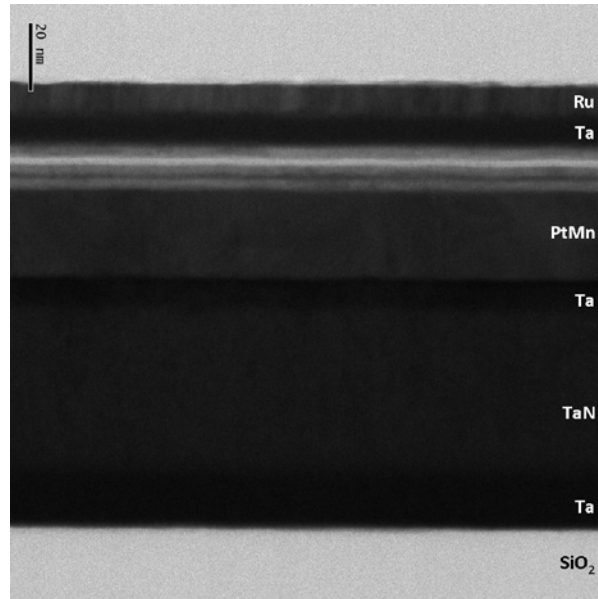


Figure 102 - Image TEM de l'empilement complet recuit à 340°C. L'empilement constitué par : Si (substrat) / SiO<sub>2</sub> (1  $\mu$ m) / Ta(10) / TaN(40) / Ta(5) / PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / STO(1,5) / CoFeB(3) / Ta(5) / Ru(7) (en nm) et recuit à 340°C, présente peu de rugosité et des interfaces bien définies.

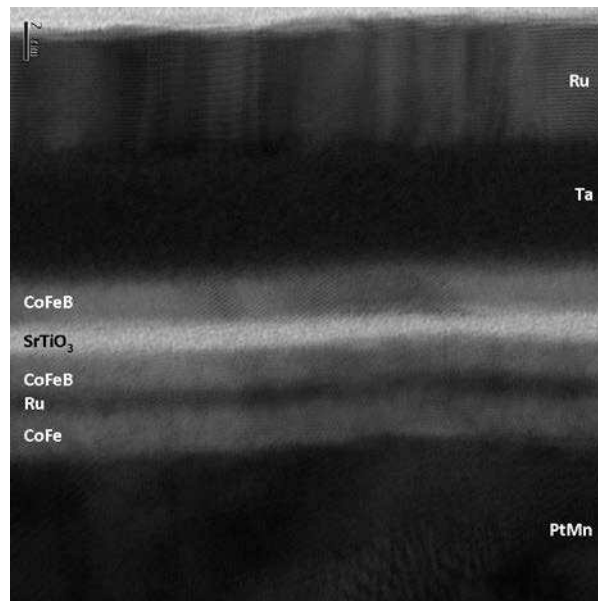


Figure 103 - Image TEM de la jonction recuite à 340°C. Les électrodes de CoFeB ainsi que le CoFe et le Ru apparaissent polycristallins alors que la barrière de STO apparaît amorphe. L'interface CoFeB / Ta est moins bien définie que l'interface CoFe/ PtMn.

Une cartographie EDX de cet empilement a été réalisée (cf. Tableau 3). La Figure 104 présente le profil des éléments présents dans l'échantillon en pourcentage atomique, obtenu partir de la cartographie EDX, en fonction de la position de la sonde de mesure. La

résolution de la mesure est de quelques Å, néanmoins, les couches sont bien définies. Le profil semble indiquer qu'à 340°C, la présence de Mn et de Ta est déjà détectée dans la barrière. Le Sr semble être plus abondant que le Ti. Ce résultat est en contradiction avec les mesures RBS, présentées plus tôt, qui indiquaient un déficit en Sr dans un empilement Ta / STO / Ta. Ceci pourrait suggérer que le Ti contenu dans la couche de STO, diffuse vers d'autres couches, lorsque cette dernière est placée dans l'empilement complet des JTM.

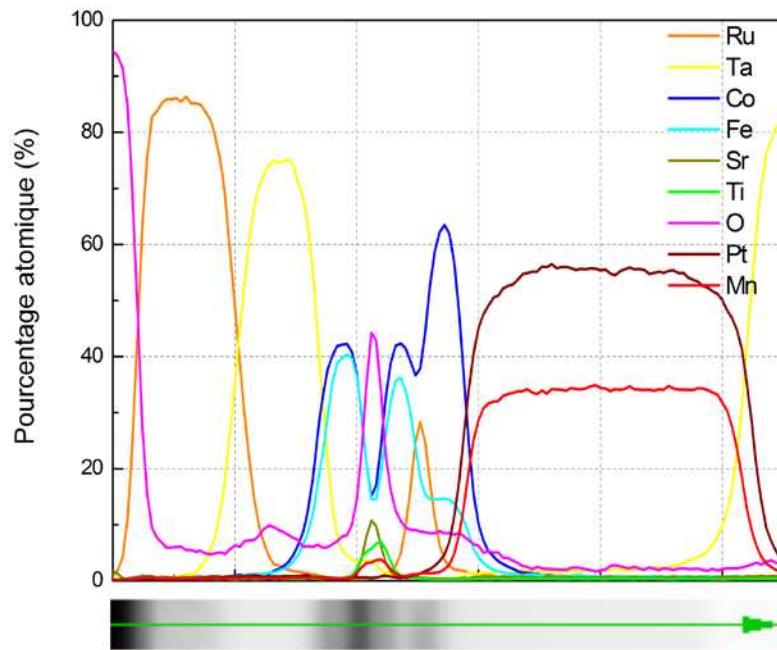


Figure 104 - Profil EDX: pourcentages atomiques en fonction de la position dans l'échantillon recuit à 340°C.

### 2.2. RECUITS À HAUTE TEMPÉRATURE: 500 ET 700°C

L'échantillon recuit à 500°C (cf. images STEM du Tableau 3) présente toujours le bon nombre de couches. Les interfaces y sont moins bien définies mais la barrière semble toujours continue. Le profil EDX (cf. Figure 105) indique que de nombreux éléments ont diffusé :

- Le Ta de la couche de protection a diffusé dans le Ru et sur toute l'épaisseur de l'électrode supérieure de CoFeB,
- l'oxygène contenu dans la barrière,
- le Ti contenu dans la barrière a diffusé vers l'électrode inférieure de CoFeB,
- le Ru du SAF a diffusé de part et d'autres de la couche,
- le Pt qui a diffusé et est venu se loger dans la barrière.

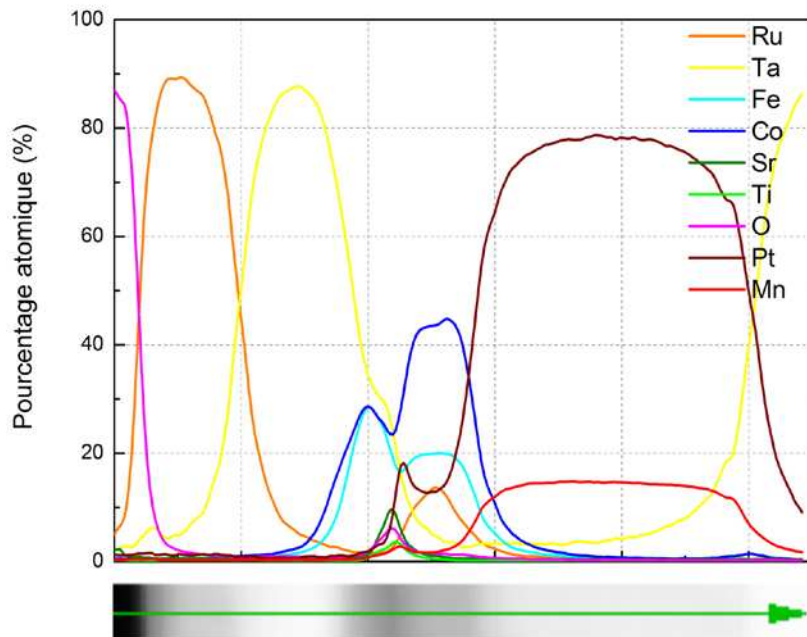


Figure 105 - Profil EDX: pourcentages atomiques en fonction de la position dans l'échantillon recuit à 500°C.

En revanche, l'empilement de l'échantillon recuit à 700°C (cf. Figure 106) présentent des couches difficiles à identifier, beaucoup d'inhomogénéités et une surface de très mauvaise qualité. Chose surprenante, on distingue toujours en clair, une barrière quasi-continue (cf. Figure 107) mais celle-ci ne semble toujours pas cristallisée.

Le Tableau 3 regroupe les images STEM et cartographies EDX des échantillons recuits à 340, 500 et 700°C. Beaucoup de changements se sont opérés entre le recuit à 340°C et celui à 700°C :

- Le Ta de la couche de protection a totalement diffusé vers l'extérieur de l'échantillon,
- Des canaux de diffusion pauvres en Pt et Mn sont clairement apparus dans la couche de PtMn dans lesquels se trouvent du Co et du Fe provenant des couches adjacentes, du Ta provenant certainement de la couche de croissance (cf. Figure 108),
- Des grains riches en Pt et Mn se sont formés dans la couche de PtMn,
- Le Co et le Fe ont diffusé à travers le PtMn sont venus s'accumuler à l'interface entre le PtMn et le Ta.

Les profils EDX des zones contenant les grains de PtMn (a) et des canaux de diffusion (b), définis Figure 108, sont présentés Figure 109. On peut noter que la barrière est toujours



visible mais un peu plus étalée et qu'une partie du Mn a diffusé vers l'extérieur de l'échantillon tout comme le Ta.

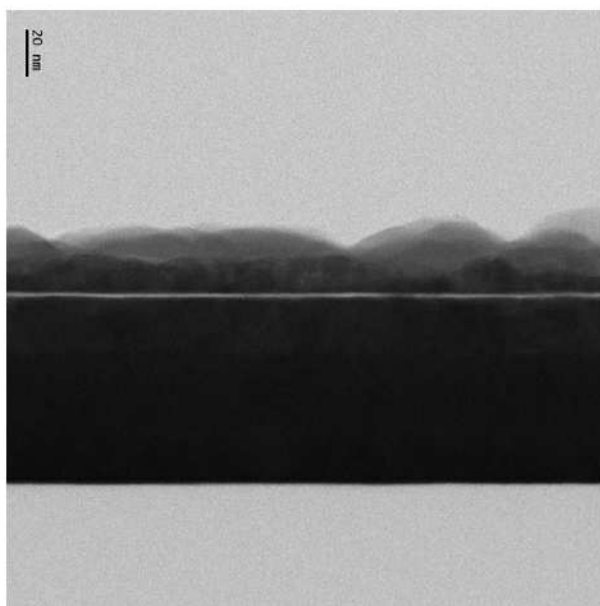


Figure 106 - Image de l'empilement complet recuit à 700°C. L'empilement constitué par : Si (substrat) / SiO<sub>2</sub> 1  $\mu$ m / Ta (10) / TaN (40) / Ta (5) / PtMn (20) / CoFe (2,5) / Ru (0,85) / CoFeB (2) / STO (1,5) / CoFeB (3) / Ta (5) / Ru (7) (en nm). Il est difficile de distinguer les couches les unes des autres, néanmoins, la barrière semble toujours continue.

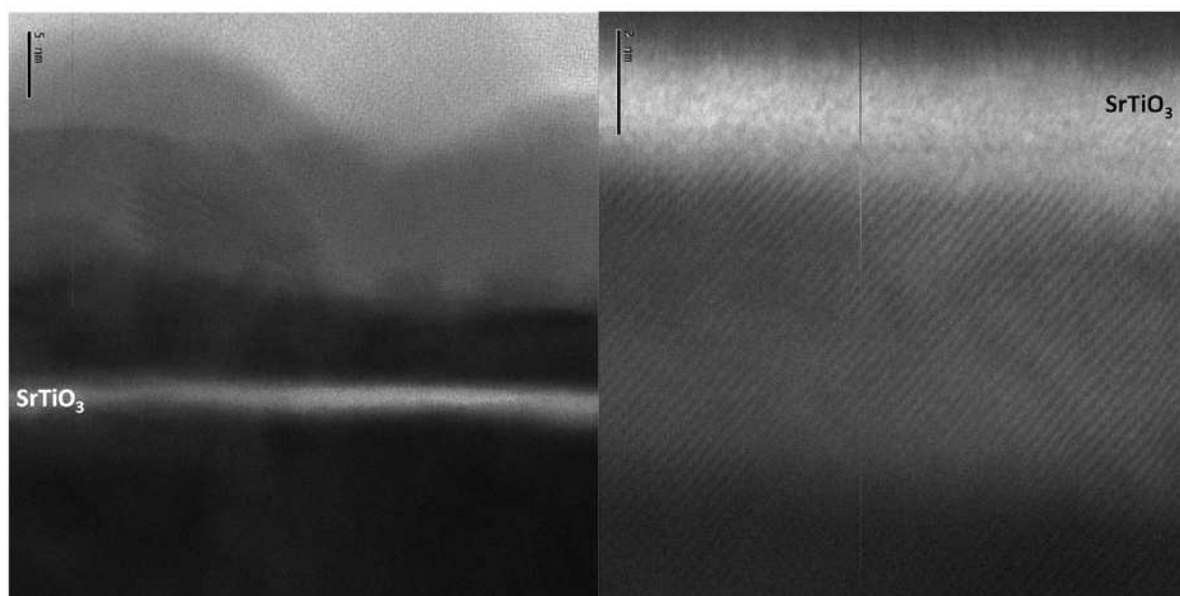
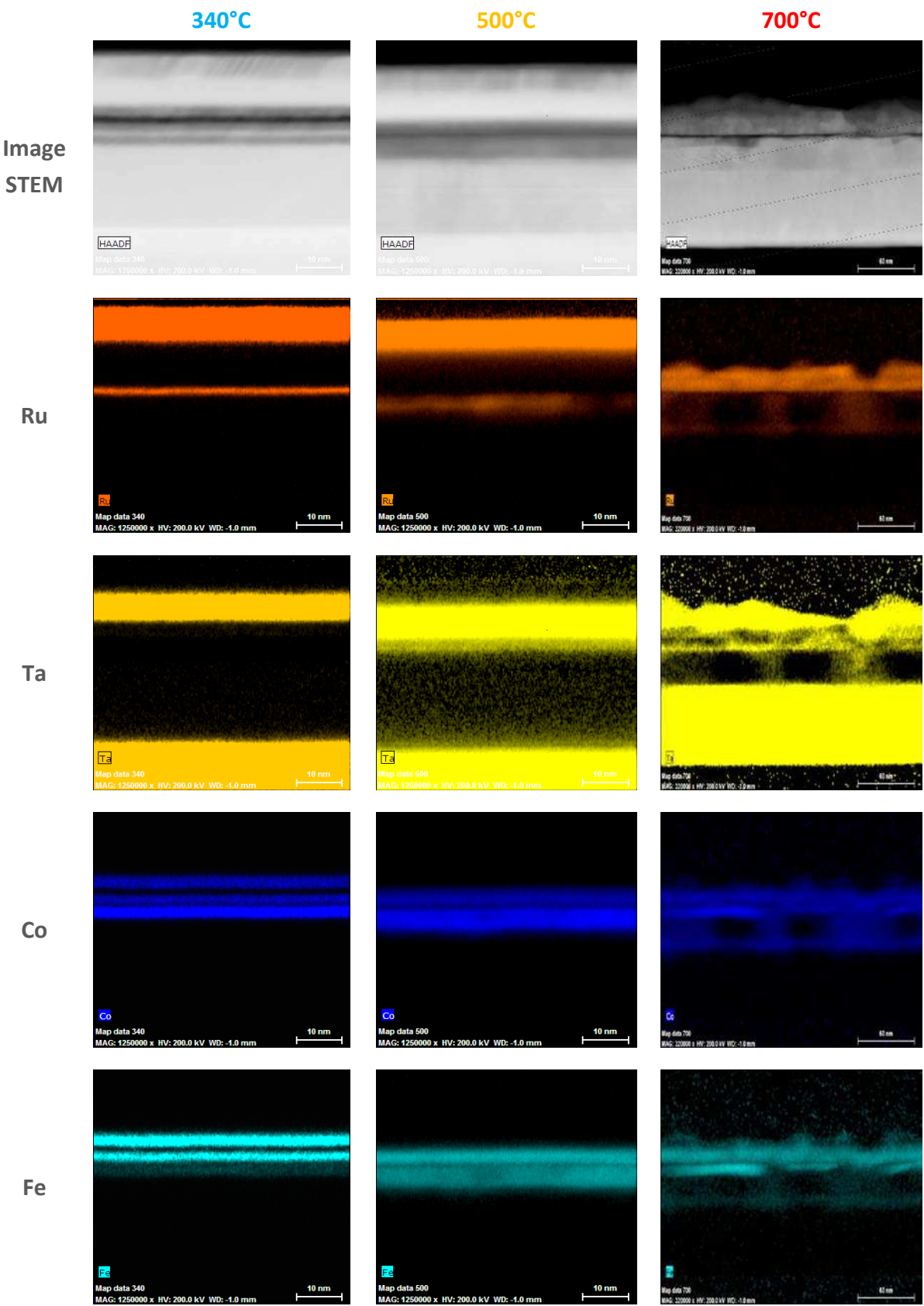


Figure 107 - Image TEM de la jonction recuite à 700°C. Il est difficile de reconnaître les autres couches. En autres, les interfaces sont très mal définies. La barrière de STO apparaît toujours amorphe.



Chapitre 5: Jonctions tunnel magnétiques SrTiO3 par IBS

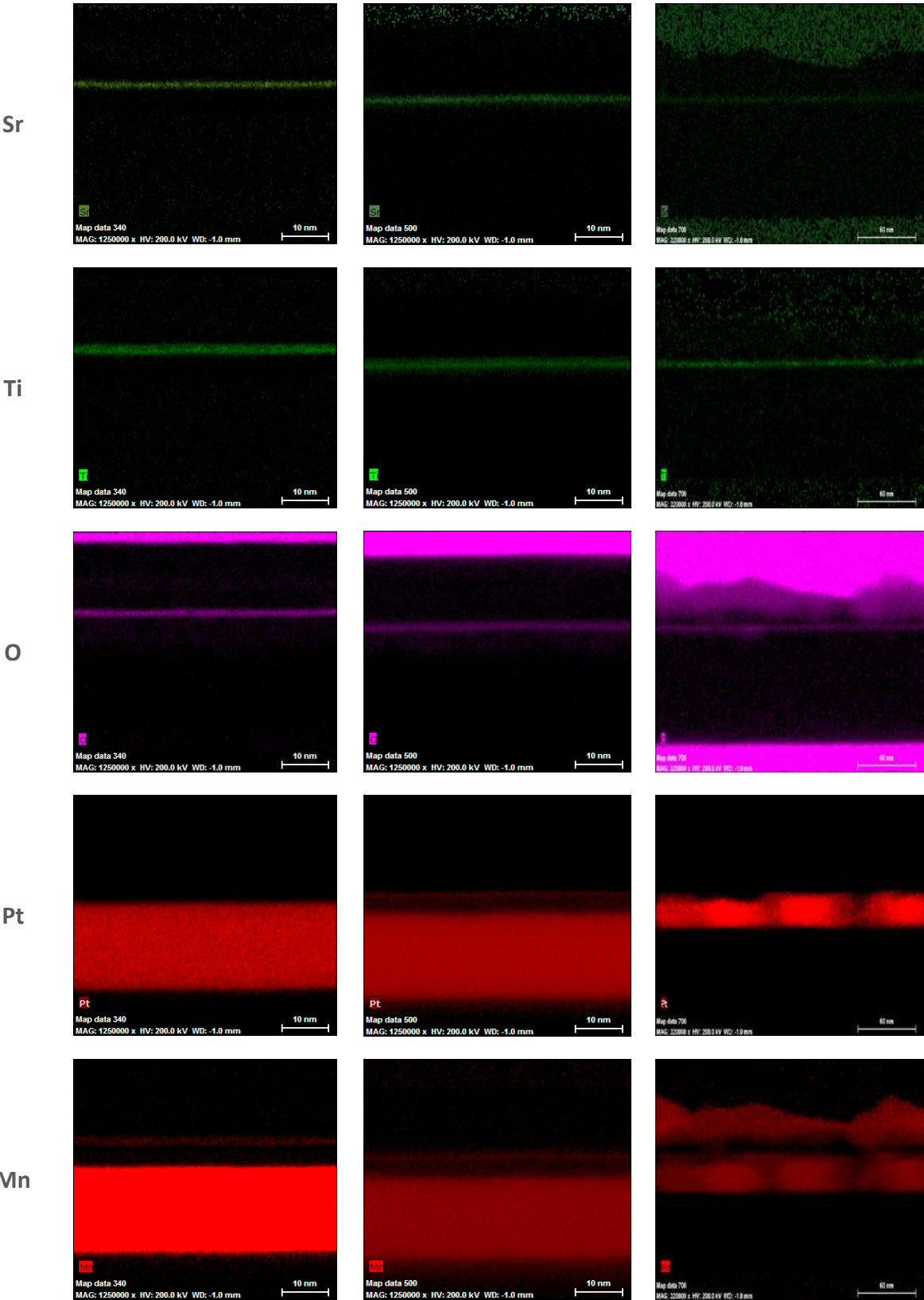


Tableau 3 - Cartographies EDX des différents éléments présents dans l'échantillon en fonction de la température de recuit.

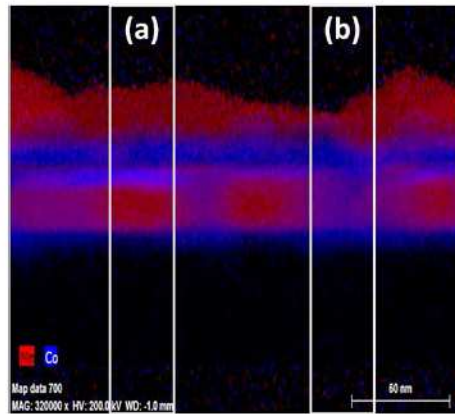


Figure 108 - Cartographies EDX du Co et du Mn dans l'échantillon recuit à 700°C.

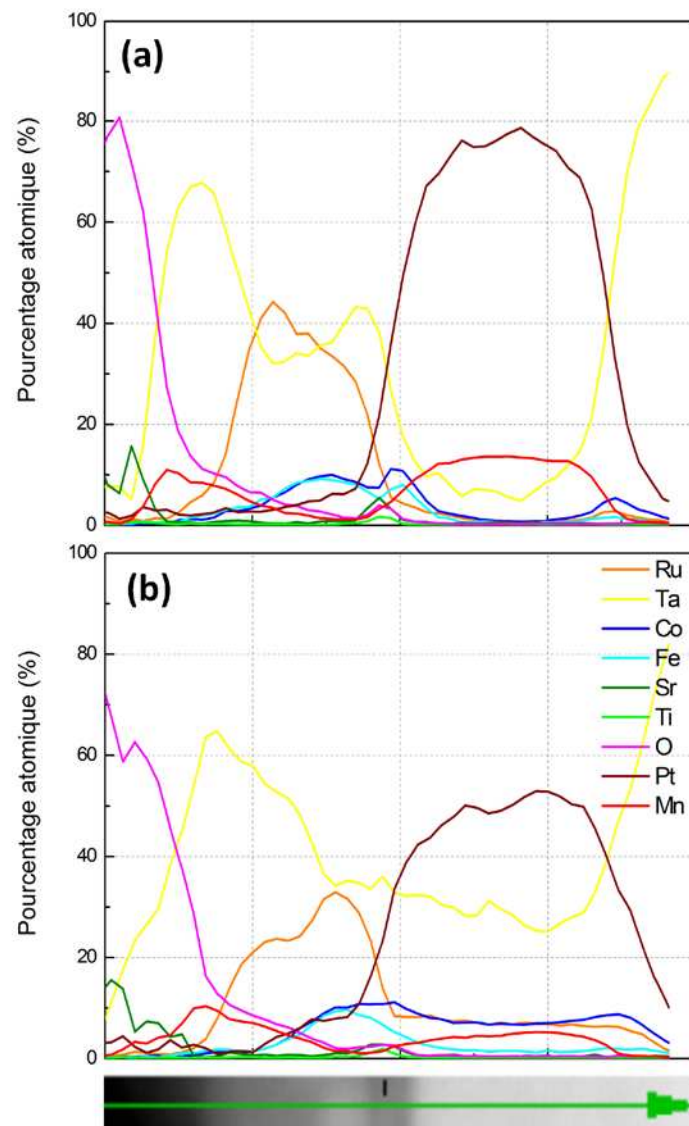


Figure 109 - Profils EDX: Pourcentages atomiques en fonction de la position dans l'échantillon recuit à 700°C dans deux zones (a) et (b) de la jonction relatives à la Figure 108.



La barrière semble relativement bien supporter les recuits à haute température (la couche reste bien définie et continue). Cependant, le STO, dans cet empilement, ne semble toujours pas cristallisé à 700°C. Les structures clé de l'empilement telles que le SAF et la couche de PtMn sont très détériorées après un recuit à haute température. Sans la présence de la couche de PtMn, l'intégrité d'une jonction CoFeB/STO/CoFeB serait peut être envisageable.

Aux épaisseurs caractéristiques des JTM, nous n'avons pas été en mesure d'observer la température de cristallisation du STO déposé par IBS, évaluée à 260°C sur des structures de type capa MIM (STO 50 à 100 nm). Cet écart pourrait être imputable soit à la différence d'épaisseur du STO, soit à la complexité des empilements de type JTM pouvant induire des diffusions multiples d'éléments gênant la cristallisation du STO soit à la spécificité de chaque équipement IBD<sup>[GAR\_08]</sup>.

### 3. PROPRIETES DE TRANSPORT DES JTM RECUITES À HAUTE TEMPÉRATURE

Jusqu'à présent pour souci de comparaison avec l'état de l'art des JTM MgO, la température de recuit était fixée à 340°C. Nous allons tenter ici d'étudier l'effet de températures beaucoup plus élevées, jusqu'à 700°, sur les propriétés de transport. Nous parcourons les températures intermédiaires afin de vérifier si la température de recristallisation non conventionnelle du STO observée par IBS se vérifie ici sur les épaisseurs très faibles.

#### 3.1. EMPILEMENT POUR LES RECUITS À HAUTE TEMPÉRATURE

##### 3.1.1. JONCTIONS A « DOUBLE COERCITIF »

Afin de réaliser des empilements robustes aux recuits à haute température, en résumé une électrode de référence n'intégrant ni SAF ni Mn, la première solution envisagée (et la plus simple) a été d'utiliser un système à double coercitif composé de couches de CoFeB de différentes épaisseurs CoFeB(x) / STO(1,5) / CoFeB(3) (nm), avec x compris entre 3,5 et 30 nm. En effet, aux très faibles épaisseurs, du fait des effets de dimensionnalité, le champ coercitif augmente avec l'épaisseur puis diminue selon la loi classique de la dynamique des parois de domaine pour atteindre la valeur du massif<sup>[CAM\_00]</sup>. Ainsi en jouant sur les épaisseurs des deux couches de CoFeB, il est en théorie possible de réaliser un système à

double coercitif. C'est l'approche proposée par Ikeda *et al.* pour l'étude de JTM à très forte TMR<sup>[IKE\_08]</sup>.

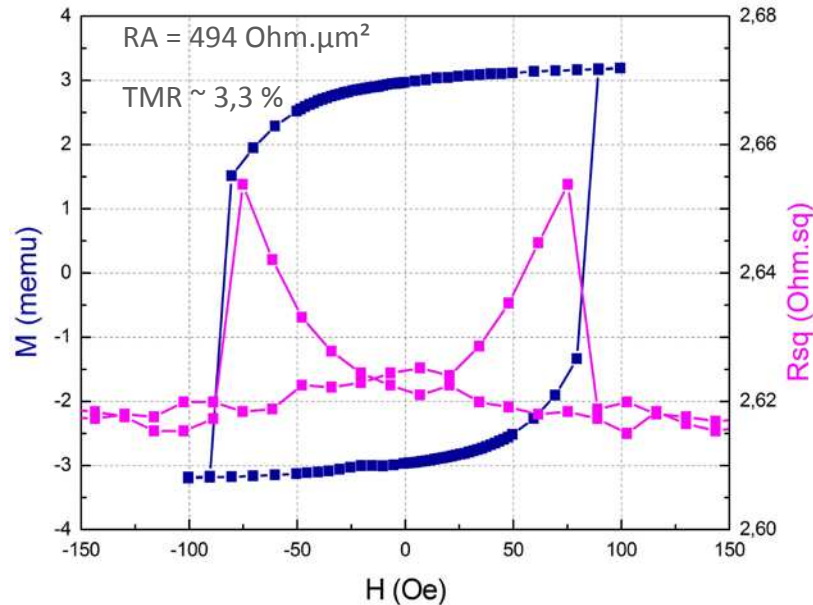


Figure 110 - M(H) et R(H) de la structure A : CoFeB(3) / STO(1,5) / CoFeB(10) (nm) recuite à 340°C sous champ.

Le système à double coercitif complet est composé de CoFeB(3) / STO(1,5) / CoFeB(10) (nm). Il ne montre du transport que pour la température de recuit la plus faible : 340°C. Au-delà, la différence de coercitifs s'estompe très vite et nous n'observons plus de TMR. Les cycles d'aimantation et de résistance « carrée » de cette structure en fonction du champ appliqué sont représentés Figure 110. En n'observant que le cycle hystérésis de la structure, il n'est pas aisé de deviner que cet échantillon va présenter du transport, puisque le retournement des moments magnétiques des deux couches de CoFeB survient quasiment en même temps. Cependant, cette structure présente un RA de 494 Ohm.μm² et une TMR d'environ 3,3 %. Pour tenter de renforcer la différence de coercitifs entre électrodes inférieure et supérieure, des essais ont été menés sur une structure alternative où l'électrode inférieure est constituée d'une bicouche CoFe/CoFeB, mais sans succès quant à une meilleure tenue en température. Nous concluons que cette approche est limitée par la température de cristallisation intrinsèque du CoFeB (voisine de 400°C) qui est trop faible.

### 3.1.2. JONCTIONS «EN DEUX FOIS» (DRGDR)

## Chapitre 5: Jonctions tunnel magnétiques SrTiO<sub>3</sub> par IBS

Le constat d'une incompatibilité généralisée de la couche piégée avec des températures supérieures au panel conventionnel, nous oblige à changer de stratégie. L'idée est de séparer le procédé de fabrication de la couche piégée de celui du reste de la jonction.

La méthode consiste à réaliser d'abord l'empilement de la jonction sans la couche piégée et de le recuire à haute température (jusqu'à 700°C). La couche piégée conventionnelle (AF-SAF) ou simplifiée (AF/F) est réalisée dans une seconde séquence et recuite à la température standard de 340°C. La ½ jonction inférieure cumule le bilan thermique des deux recuits.

Cette méthode conduit au procédé de fabrication « en deux temps » que nous appellerons **DRGDR**, pour **D**épôt - **R**ecuit - **G**ravure - **D**épôt - **R**ecuit (cf. Figure 111).

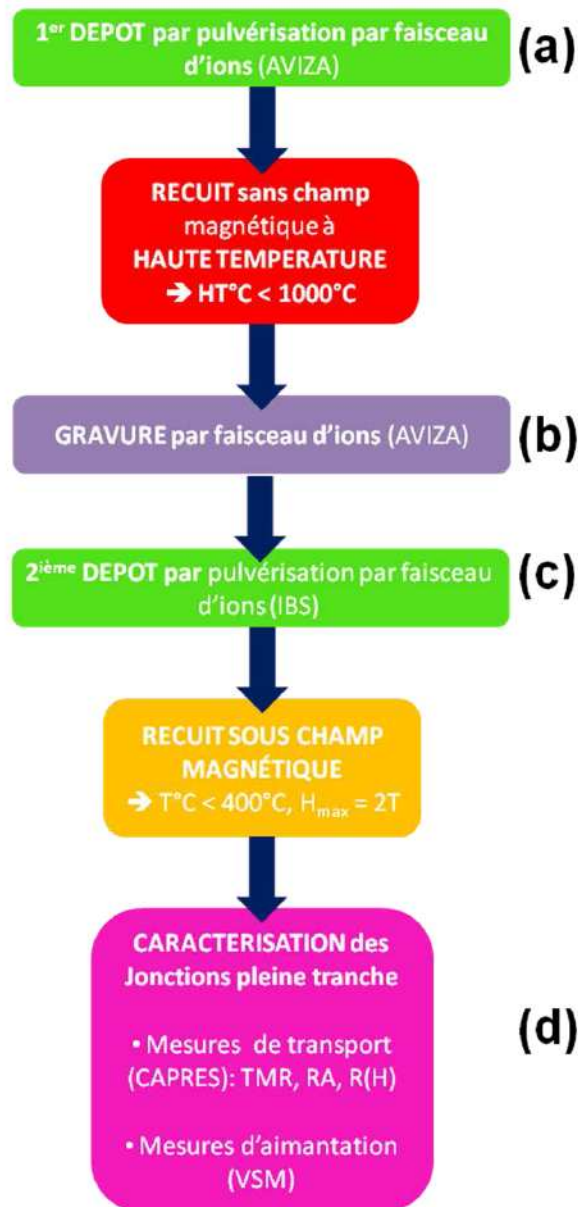


Figure 111 – Process flow de l'élaboration des jonctions « DRGDR ».

## Chapitre 5: Jonctions tunnel magnétiques SrTiO3 par IBS

Elle consiste, en partant du substrat de silicium oxydé sur 1  $\mu\text{m}$ , à déposer un premier empilement constitué par: Ta(10) / TaN(40) / Ta(5) / CoFeB(3) / STO / CoFeB(4) / Ta(3) (en nm) et de le recuire à haute température (cf. Figure 112, a). L'étape suivante consiste à graver le tantale qui protège la  $\frac{1}{2}$  jonction inférieure, par faisceau d'ions dans le bâti SPTS et d'arrêter la gravure sur l'électrode supérieure de CoFeB. La surgravure (50%) dans cette dernière doit être contrôlée avec précision de sorte à ce qu'il n'en reste qu'environ 2 nm (cf. Figure 112, b). On complète ensuite l'empilement sans rupture de vide par le dépôt ici de la couche piégée simplifiée AF/F qui consiste en CoFeB(1) / PtMn(20) / Ta(5) / Ru(7) (en nm). La couche de CoFeB(1 nm) sert de couche de reprise de contact sur l'électrode supérieure qui a été partiellement gravée, ceci afin de restaurer la qualité de l'état d'interface avant le dépôt qui est déterminante pour l'établissement du couplage interfacial avec le PtMn. La jonction « en deux temps » ainsi obtenue est constituée de : Ta(10) / TaN(40) / Ta(5) / CoFeB(3) / STO / CoFeB(~2) / PtMn(20) / Ta(5) / Ru(7) (en nm) (cf. Figure 112, c). Cet empilement est finalement recuit à 340°C sous champ durant 90 minutes afin de piéger la bicouche F/AF.

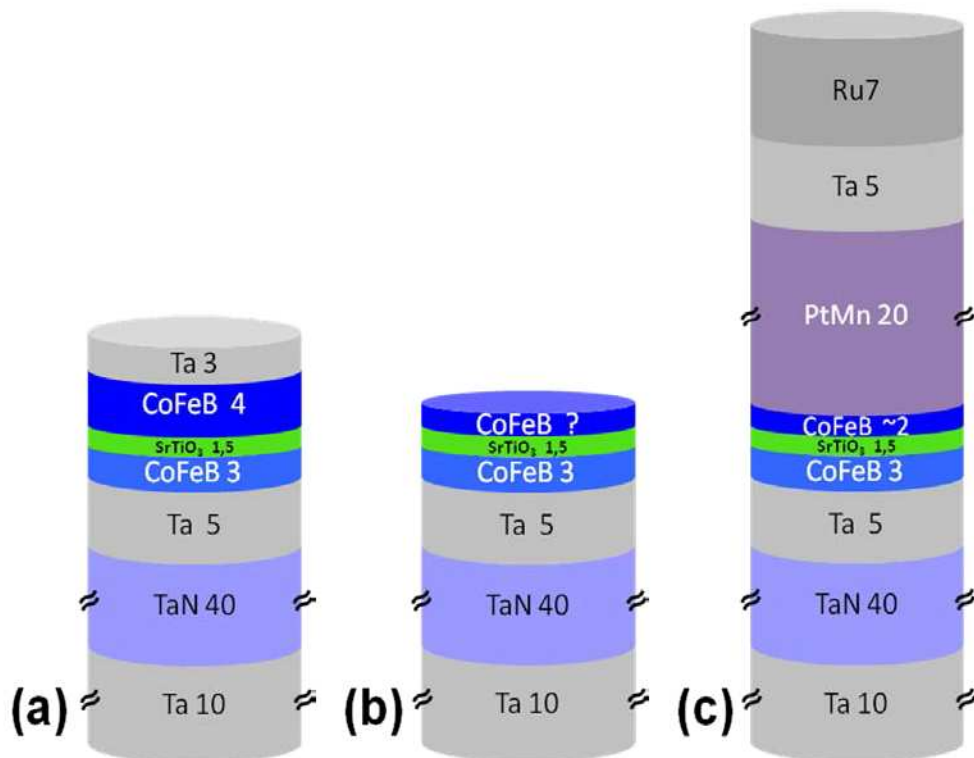


Figure 112 – Jonction « DRGDR » au cours de sa fabrication.

A la différence de l'empilement standard, l'empilement obtenu est inversé : la couche libre se situe en dessous de la barrière et la couche piégée au dessus, comme présenté dans la Figure 113, et les électrodes de CoFeB ainsi que la barrière STO bilan thermiques des deux recuits mais seul le premier est significatif en termes de cristallisation. Par ailleurs, on note



## Chapitre 5: Jonctions tunnel magnétiques SrTiO<sub>3</sub> par IBS

que les couches de croissance habituelles Ta(3) / CuN(30) / Ta(5) (en nm) ont été remplacées ici par Ta(10) / TaN(40) / Ta(5) (en nm), pour limiter l'interdiffusion à haute température du Si et du Cu.

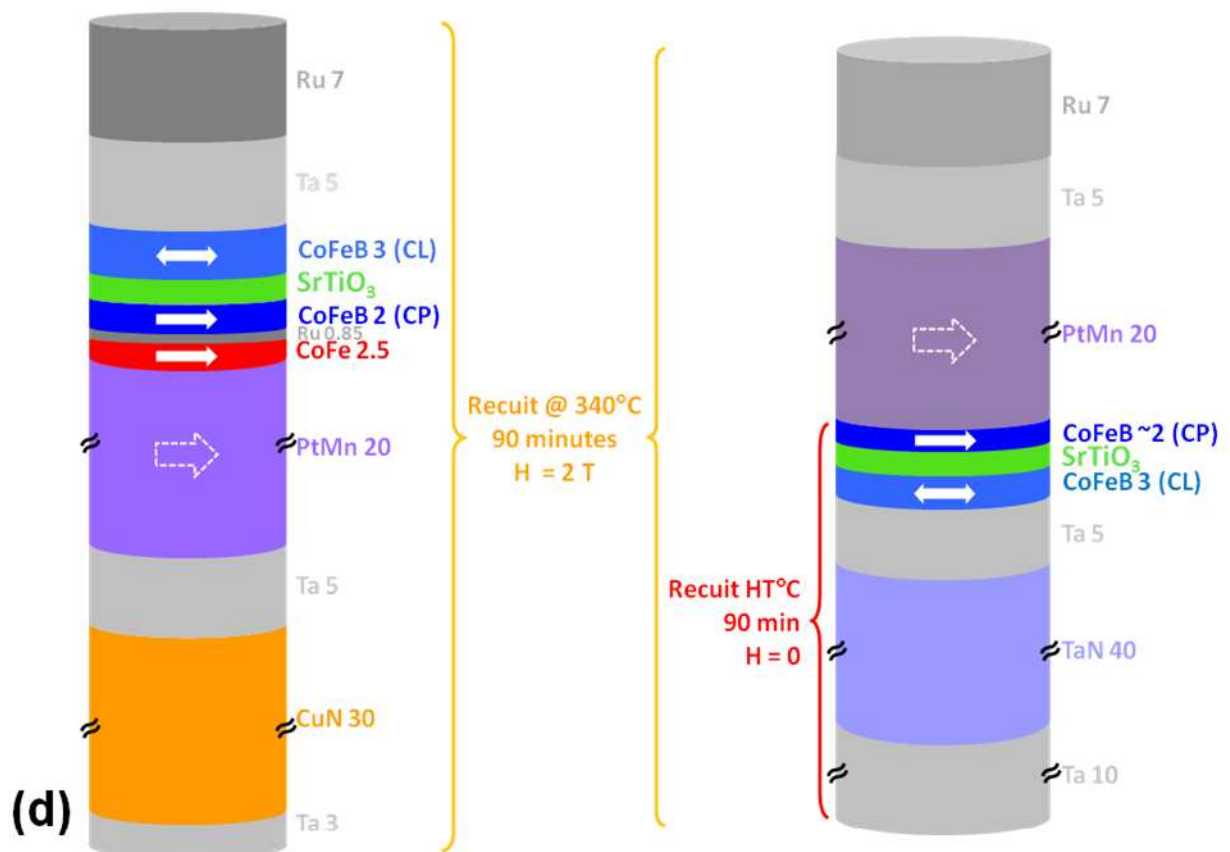


Figure 113 – A gauche, jonction standard et à droite jonction « DRGDR ».

Des jonctions « DRGDR » similaires avec une couche piégée standard (AF-SAF), ont été également réalisées mais l'étape de gravure de Ta induisait trop de rugosité rendant le SAF non fonctionnel.

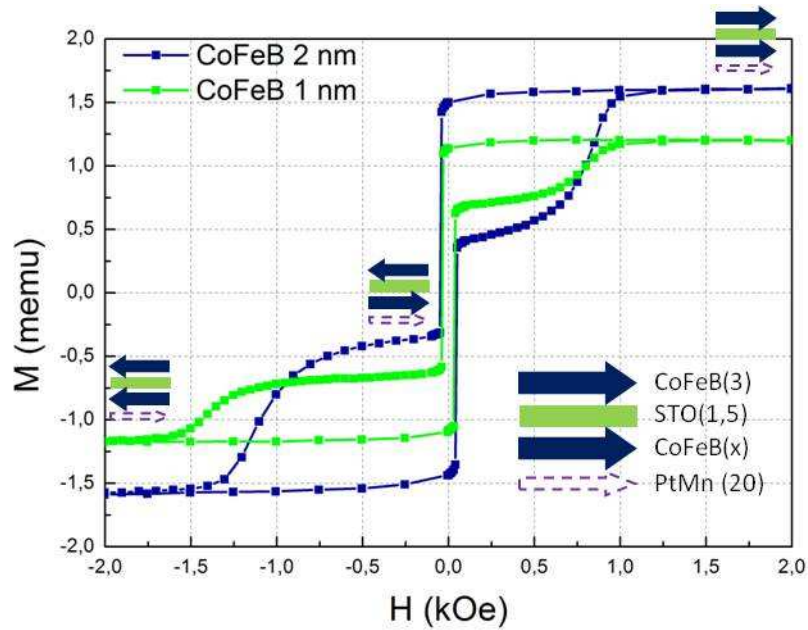


Figure 114 - Cycle d'aimantation de l'empilement constitué de CoFeB(3) / STO 800V (1,5) + NatOx. 1 Torr 1 s / CoFeB(x) / PtMn(20) (en nm) recuit à 340°C sous champ avec x = 1 ou 2 nm.

Au final, la réponse magnétique des jonctions **DRGDR** est illustrée sur la Figure 114 pour la température de recuit de référence (340°C).

On constate que le piégeage de l'électrode supérieure par le PtMn est effectif. Il sert à durcir le CoFeB, en augmentant très significativement son champ coercitif intrinsèque qui est de 35 Oe à plus de 800 Oe comme reporté dans le Tableau 4.

Epaisseur de CoFeB x (nm)	Champ coercitif (Oe)	Champ d'échange (Oe)	RA (Ohm.μm <sup>2</sup> )	TMR (%)
1	1056	597	114,8	2,7
2	865	237	157,3	4,1
3	676	158	178,9	3,9

Tableau 4 - Champ coercitif, champ d'échange, RA et TMR dans des jonctions composées de CoFeB(3) / STO 800V (1,5) + NatOx. 1 Torr 1 s / CoFe(x) / PtMn(20) (nm) recuites à 340°C sous champ avec x = 1, 2 ou 3 nm.

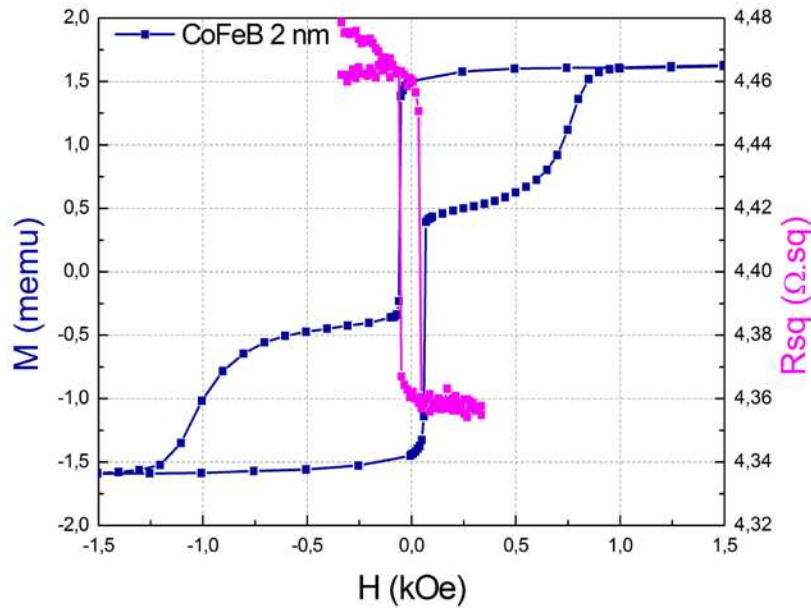


Figure 115 - M(H) et R(H) de l'empilement CoFeB(3) / STO 800V (1,5) + NatOx. 1 Torr 1 s / CoFeB(2) / PtMn(20) (nm) recuit à 340°C.

Les meilleures propriétés de transport sont relevées avec la combinaison CoFeB(2) / PtMn(20) (nm) avec une TMR de 4,1 % et un RA de 157,3 Ohm.μm<sup>2</sup>. En se comparant à la jonction standard équivalente faite en une fois (avec AF-SAF) qui présente un RA de 180 Ohm.μm<sup>2</sup> et une TMR de 7,6 %, on constate que le procédé en deux fois réduit les performances d'environ 50 %, ce qui est très satisfaisant pour cette étude.

La question est de savoir maintenant si les jonctions **DRGDR** peuvent subir un recuit à plus haute température. L'épaisseur résiduelle et la rugosité de l'électrode supérieure étant particulièrement critique, le temps de gravure de la couche de Ta est une variable clé indispensable pour l'étude.

### 3.2. RÉSULTATS

Le Tableau 5 regroupe les valeurs de TMR et RA des jonctions DRGDR en fonction des températures de recuit et du temps de gravure. Le temps de gravure optimal (520 s) est commun à toutes les températures et correspond à un maximum de la TMR.

Température de recuit de cristallisation (°C)	Temps de gravure (s)	Température de recuit de piégeage (°C)	RA (Ohm.μm <sup>2</sup> )	TMR (%)
<b>340</b>	500	340	—	—
	<b>520</b>		<b>3161,4</b>	<b>17,6</b>
	540		3181,4	14,3
	560		—	—
<b>500</b>	510	340	753,1	5,2
	<b>520</b>		<b>738,8</b>	<b>25,1</b>
	530		718,5	24
<b>700</b>	510	340	540,6	1
	<b>520</b>		<b>604,1</b>	<b>1</b>
	530		565,5	1

Tableau 5 - TMR et RA des jonctions DRGDR en fonction des températures de recuit et du temps de gravure. Le premier recuit sert à cristalliser le STO alors que le deuxième recuit, effectué en présence d'un champ magnétique, sert à piéger l'AF dans une direction donnée. Le STO (1,5 nm) ici à été déposé à 400V et oxydée de manière naturelle sous 1 Torr d'oxygène durant 1 s. L'empilement est donc le suivant : CoFeB(3) / SrTiO<sub>3</sub> 400V (1,5) NatOx. 1Torr 1s / CoFeB(~2) / PtMn(20) (en nm).

Pour la première fois, en augmentant la température du recuit de cristallisation au-delà de 400°C, on observe une diminution significative du RA (diminution d'un facteur 4) qui pourrait indiquer que la barrière de STO est de meilleure qualité cristalline. On note aussi une relative innocuité du temps de gravure sur la valeur du RA dans la limite des +/-2 % de variation utilisés ici.

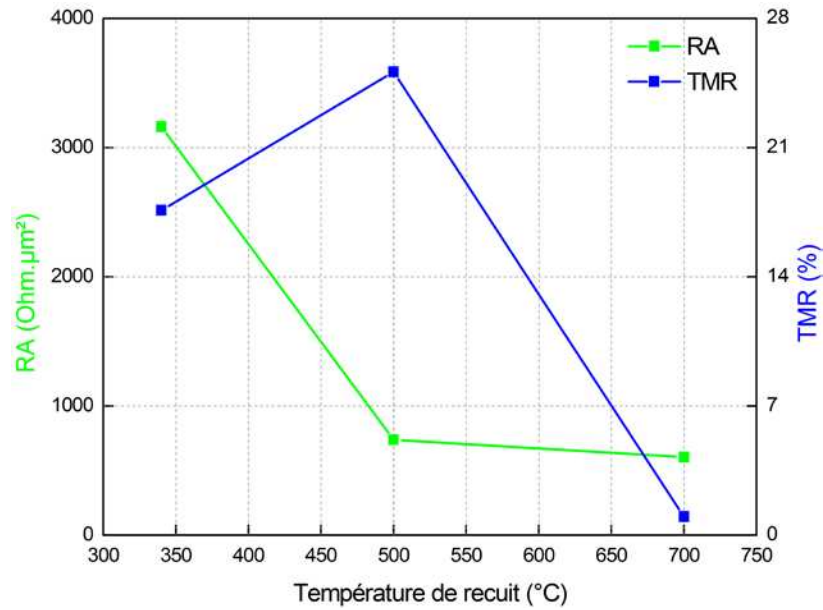


Figure 116 - TMR et RA en fonction de la température de recuit de cristallisation (recuit n°1) pour les jonctions DRG(520 s)DR. L'empilement est composé de CoFeB(3) / SrTiO<sub>3</sub> 400V (1,5) NatOx. 1Torr 1s / CoFeB(~2) / PtMn(20) (en nm).

Pour la première fois également, nous constatons une augmentation non négligeable de la TMR (25 %) qui accompagne la réduction de RA. Ce résultat est limité à 500°C ici mais il est important car il démontre que l'optimisation des performances des JTM STO est possible et indissociable de la cristallisation du STO. A 700°C, il n'est pas surprenant de voir la TMR chuter à cause de l'interdiffusion d'espèces (telle que le bore) qui est inévitable à ces températures mais le maintien d'un transport minimal démontre encore la fonctionnalité de la barrière.

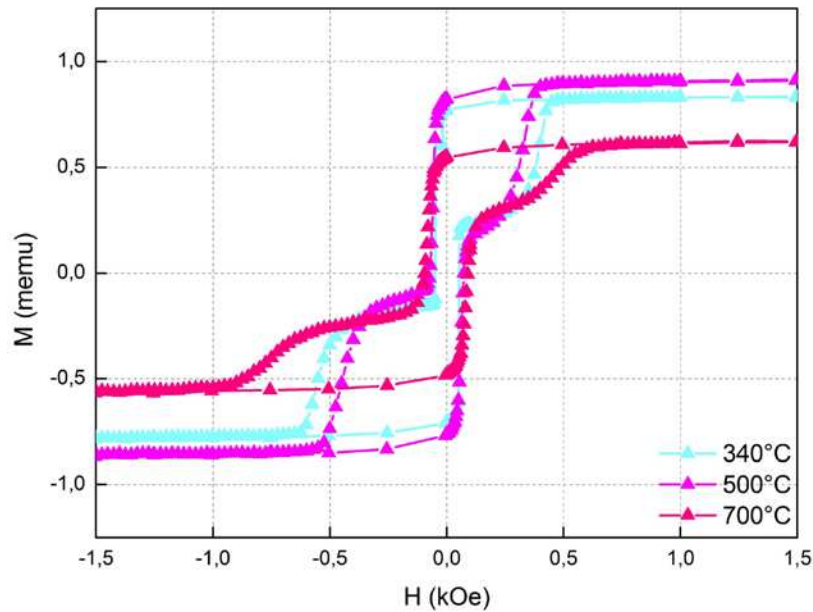


Figure 117 - Cycles d'hystérésis des jonctions DRGDR recuites à 340, 500 et 700°C et gravées durant 520s. Le deuxième recuit servant à définir la direction de piégeage est effectué à 340°C.

Les cycles d'hystérésis des jonctions DRGDR recuites à 340, 500 et 700°C sont présentés Figure 117. Jusqu'à 500°C, ils présentent les caractéristiques et les valeurs de moments magnétiques attendus avec 0,48 memu pour la couche libre et 0,38 memu pour la couche piégée. En se basant sur une valeur moyenne de l'aimantation à saturation de la couche libre à  $800 \text{ emu.cm}^{-3}$ , +/- 20% (pour tenir compte d'une éventuelle diffusion du B) on estime une épaisseur résiduelle réaliste de la couche piégée à 2,4 nm à +/- 20 % (contre 3 nm en valeur nominale).

Le cycle d'hystérésis de la jonction DRGDR recuite à 700°C présente moins d'aimantation volumique que les deux autres cycles (diminution de 17 % par rapport aux valeurs à 340 et 500°C). Les cycles magnétiques indiquent que le découplage entre les électrodes restent néanmoins intact, ce qui laisse à penser que la barrière ne subit pas de détérioration morphologique majeures à cette température ( 700°C), ce qui est à remarquer. Des phénomènes de diffusion importants ont déjà été mis en évidence dans des jonctions à barrière MgO par Ikeda<sup>[IKE\_08]</sup> et Karthik<sup>[KAR\_09]</sup> et semblent survenir à l'interface Ta/CoFe(B) formant une couche « morte », non magnétique<sup>[OGU\_08]</sup>. Tout comme les jonctions d'Ikeda et Karthik, on peut supposer que cette diffusion est plus importante à l'interface supérieure qu'à l'interface inférieure.

On peut en conclure ici que l'enjeu est bien la cristallisation du STO mais que cette dernière semble rester difficilement accessible avec une température qui resterait celle du STO massif (voisine de 700°C). L'avantage de l'IBS quant à une température de cristallisation inhabituellement basse (voisine de 300°C) ne semble donc pas se confirmer ici. La non

parfaite stœchiométrie de la barrière et les risques de migration d'éléments parasites (B, Fe, Co, Ta) sont peut-être quelques uns des éléments limitant. L'usage de fours de recuits rapides (RTA) pourrait être une solution pour éviter ou réduire ces phénomènes de diffusion.

#### 4. PROPRIETES DE TRANSPORT DES JTM-STO « NANO-STRUCTUREES »

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les premières caractérisations électriques effectuées à température ambiante sur des jonctions PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / STO / CoFeB(3) (en nm) déposées par IBS, recuites à 340°C puis nanostructurées. Les 3 échantillons de référence que nous allons caractériser ont été mis au point dans les paragraphes précédents. Ces trois échantillons ainsi que leurs propriétés de transport mesurées au CAPRES (caractérisation pleine tranche) sont rappelées dans le tableau suivant.

Nom échantillon	Epaisseur STO (nm)	Tension de grille (V)	Conditions d'oxydation	TMR <sub>CAPRES</sub> (%)	RA <sub>CAPRES</sub> (Ohm.μm <sup>2</sup> )
HS2 (Bas RA)	1,0	800	Rad. 75 W 4 s	3	10
HS5 (Haute TMR)	1,5	400	Nat. 1 Torr 1 s	16	3000
HS7 (Intermédiaire)	1,5	800	Nat. 1 Torr 1 s	10	1500

Tableau 6 – Rappel des échantillons de référence et de leurs propriétés de transport mesurées au CAPRES.

##### 4.1. RÉSULTATS DES MESURES DE TRANSPORT EFFECTUÉES AU VEECO

Les mesures de transport effectuées au VEECO sont présentées sur les Figure 118, Figure 119 et Figure 120. La nanostructuration a engendré beaucoup de redépôts qui se manifestent par des résistances parallèles sur les jonctions (cf. Chapitre 3). Un grand nombre de dispositifs (non présentés sur ces graphes) sont en circuit ouvert du fait d'un problème d'uniformité lors de l'amincissement de l'isolant présent entre l'électrode inférieure et supérieure (cf. Chapitre 4). Cependant, les valeurs de RA des échantillons fonctionnels extrapolées à partir des mesures VEECO correspondent bien à celles des mesures CAPRES (cf. Tableau 6). En revanche, les TMR extrapolées à partir des mesures VEECO n'atteignent

que la moitié des TMR mesurées au CAPRES. Ceci résulte d'une erreur de mesure, qui a été effectuée à 90° de l'axe de piégeage déterminé lors du recuit.

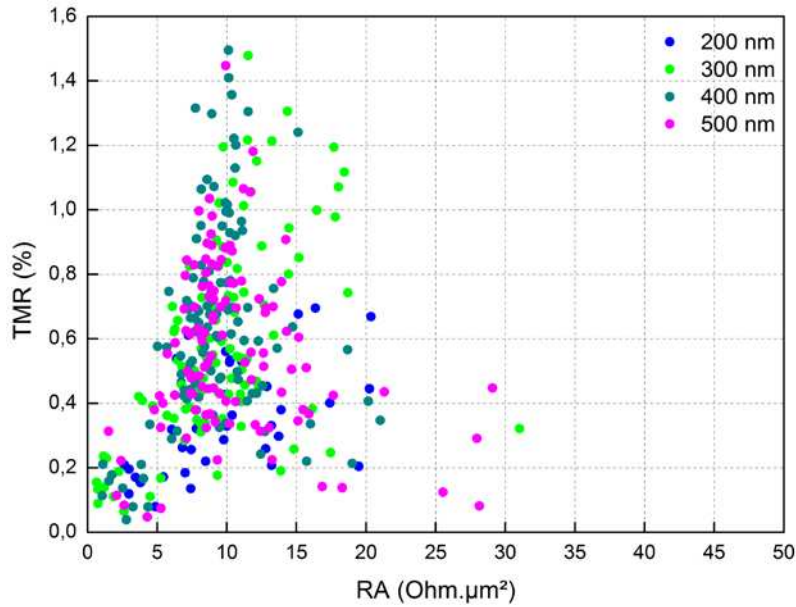


Figure 118 – Mesure de transport effectuée au VEECO de l'échantillon HS2, composé de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 800V 1,0 nm + RadOx. 75 w 4 s** / CoFeB(3) (en nm) et pour lequel on a :  $TMR_{CAPRES} = 3\%$  et  $RA_{CAPRES} = 10\text{ Ohm.}\mu\text{m}^2$  en fonction du diamètre du pilier.

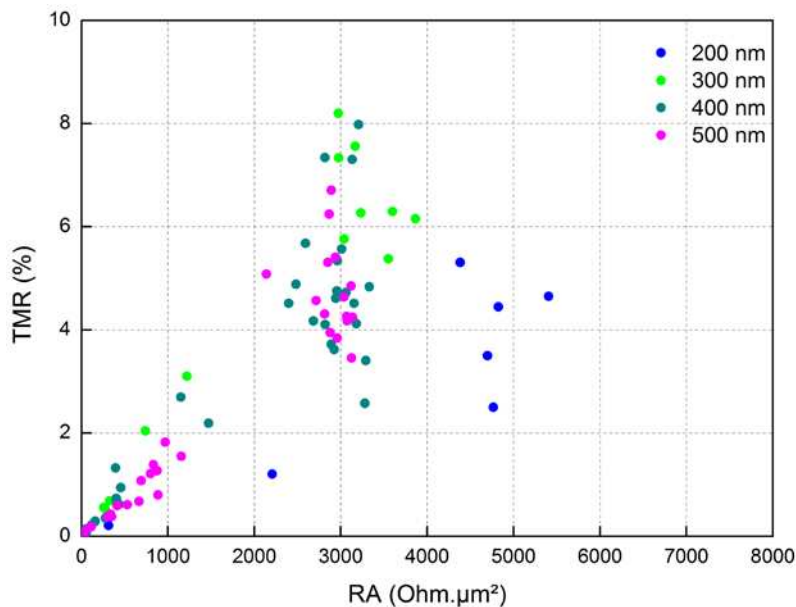


Figure 119 - Mesure de transport effectuée au VEECO de l'échantillon HS5, composé de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 400V (1,5) NatOx. 1 Torr 1 s** / CoFeB(3) (en nm) et pour lequel on a :  $TMR_{CAPRES} = 16\%$  et  $RA_{CAPRES} = 3000\text{ Ohm.}\mu\text{m}^2$  en fonction du diamètre du pilier.



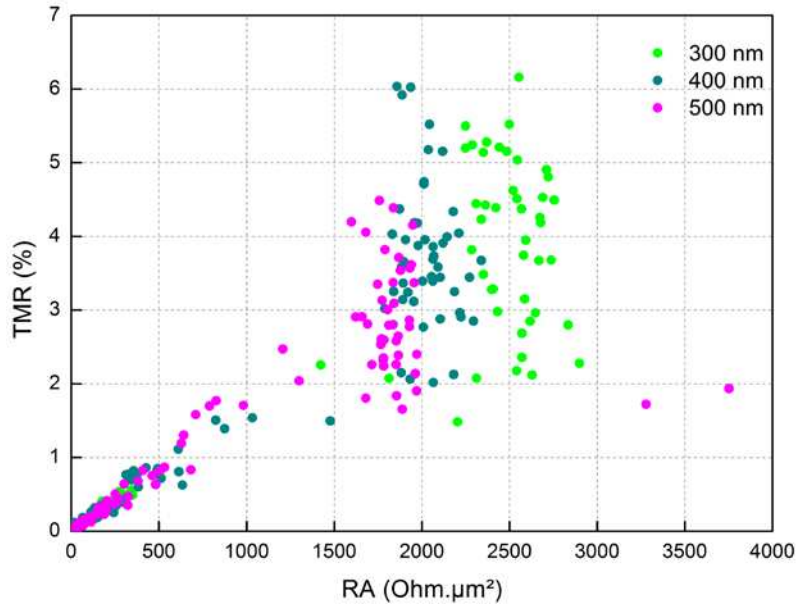


Figure 120 - Mesure de transport effectuée au VEECO de l'échantillon HS7, composé de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 800V (1,5) NatOx. 1 Torr 1 s** / CoFeB(3) (en nm) et pour lequel on a :  $TMR_{CAPRES} = 10\%$  et  $RA_{CAPRES} = 1500\text{ Ohm.}\mu\text{m}^2$  en fonction du diamètre du pilier.

L'intérêt de cette technique de mesure automatique est d'effectuer une cartographie des plaques nanostructurées et de sélectionner les meilleurs dispositifs (RA et TMR attendus). Ces dispositifs ont ensuite été caractérisés un à un, avec un banc manuel de mesure appliquant un champ magnétique dans la direction du piégeage. Ce banc est constitué d'un système de contact à 3 pointes reliées à un source-mètre de la marque Keithley (source de tension, source de courant et mesure d'impédance) et disposé dans l'entrefer d'un électroaimant.

#### 4.2. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES JTM-STO

Les courbes  $I(V)$  de l'échantillon HS5 dans les configurations parallèle et antiparallèle, sont présentées sur la Figure 122. Elles ont été obtenues en appliquant une tension alternant entre valeur positive et négative (durant quelques secondes) aux bornes de la jonction (afin d'avoir accès aux deux branches des courbes avant destruction de la jonction à la tension de claquage) et croissante en valeur absolue comme le montre la Figure 121. Pour chaque tension appliquée, une mesure  $R(H)$  est effectuée (dans un champ de  $\pm 600\text{ Oe}$ ).

Les courbes  $I(V)$  ne sont pas linéaires et présentent un comportement en  $V^3$  comme prédit par le modèle de Brinkman-Dynes-Rowell<sup>[BRI\_70]</sup>, confirmant l'existence d'un transport tunnel.

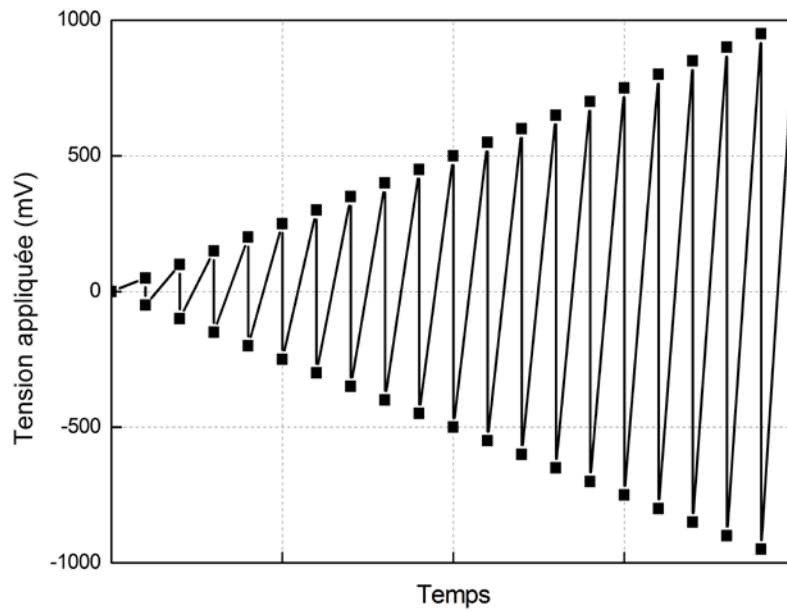


Figure 121 – Tension appliquée à la jonction lors de la caractérisation électrique. A chaque point, est effectué une mesure  $R(H)$ .

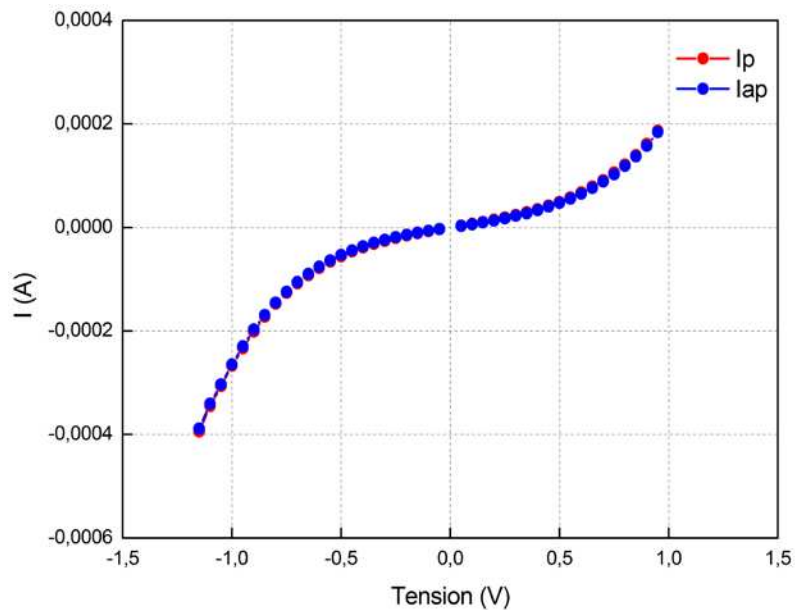


Figure 122 – Intensité dans les configurations parallèle et antiparallèle en fonction de la tension appliquée à température ambiante dans une jonction de 500 nm de diamètre de l'échantillon HS5, composée de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 400V (1,5) NatOx. 1Torr 1s** / CoFeB(3) (en nm).

## Chapitre 5: Jonctions tunnel magnétiques SrTiO3 par IBS

D'après ce modèle de Brinkman-Dynes-Rowell, si l'on se place dans le modèle de l'électron libre et dans l'approximation BWK (Brillouin - Kramers - Wentzel), pour une épaisseur de barrière de plus de 10 Å et un rapport  $\Delta\phi/\phi < 1$ , on a :

$$G(V) = G(0) \left[ 1 - \left( \frac{A_o \Delta\phi}{16\phi^{\frac{3}{2}}} \right) \cdot (qV) + \left( \frac{9A_o^2}{128\phi} \right) \cdot (qV)^2 \right]$$

$$\text{Avec } G(0) = \left( \frac{q^2}{t\hbar^2} \right) \sqrt{2m^* q\phi} \cdot \exp\left( -\frac{t\sqrt{8m^* q\phi}}{\hbar} \right), \Delta\phi = \phi_2 - \phi_1 \text{ Et } A_o = \frac{4t\sqrt{2m^*}}{3\hbar},$$

Où  $t$  est l'épaisseur de la barrière en Å,  $\phi$ , la hauteur de barrière en V.

Cette expression a l'avantage de prédire le caractère parabolique de la dépendance de la conductance pour de faibles tensions. En intégrant cette expression, on comprend que l'intensité doit suivre une loi polynomiale de degré 3 en fonction de la tension.

En dérivant l'intensité par rapport à la tension, on obtient donc les conductances dynamiques dans les configurations parallèle et antiparallèle, présentées sur La Figure 123. Les courbes  $G(V)$  suivent une loi polynomiale du second degré conformément au modèle mais à la différence d'autres sur d'autres barrières<sup>[TSU\_71], [MOO\_98], [OLI\_04a]</sup>, elles ne manifestent pas de manière évidente d'anomalie autour de zéro attribuée à des phénomènes inélastiques de tunneling assisté par magnons<sup>[MOO\_98]</sup>. Une mesure à basse température serait nécessaire afin de la confirmer cela.

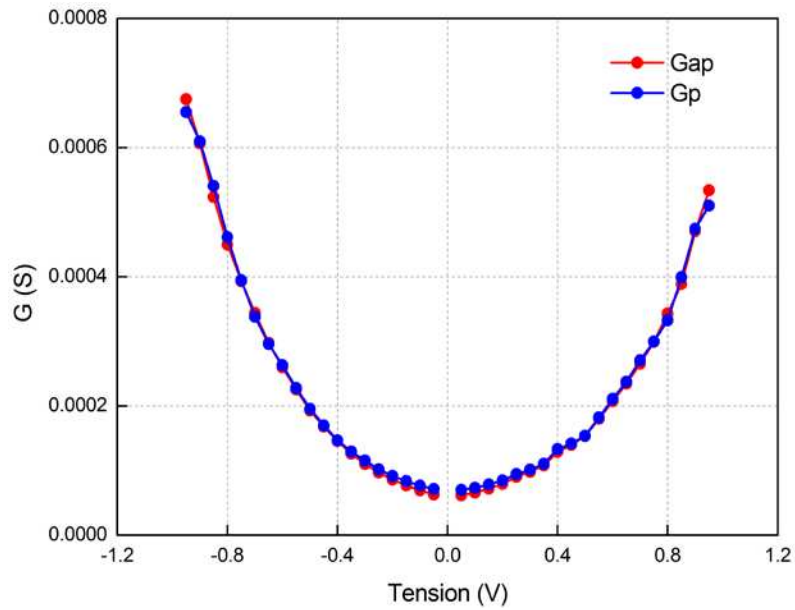


Figure 123 - Conductance dans les configurations parallèle et antiparallèle en fonction de la tension appliquée à température ambiante dans une jonction de 500 nm de diamètre de l'échantillon HS5, composée de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 400V (1,5) NatOx. 1Torr 1s** / CoFeB(3) (en nm). La conductance a été obtenue en dérivant l'intensité par rapport à la tension.

La variation en tension de la TMR est présentée Figure 125.

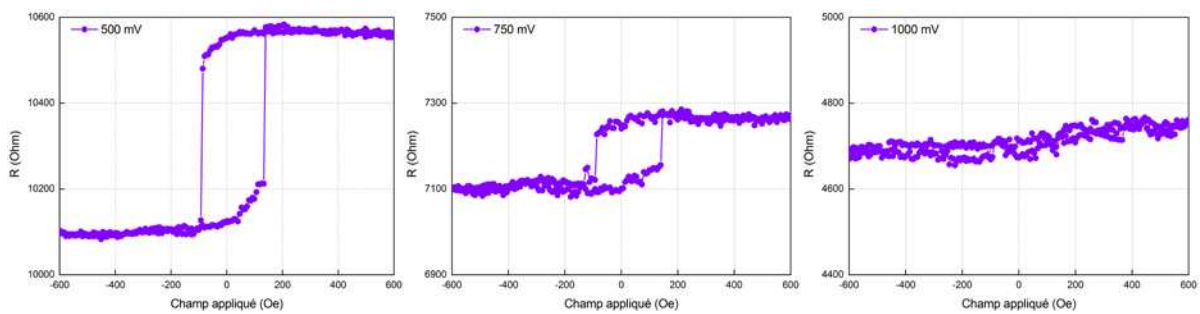


Figure 124 -  $R(H)$  en fonction de la tension appliquée dans une jonction de 500 nm de diamètre de l'échantillon HS5, composée de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 400V (1,5) NatOx. 1Torr 1s** / CoFeB(3) (en nm). A 1 V, la TMR n'est plus détectable ou est égale à 0 %.

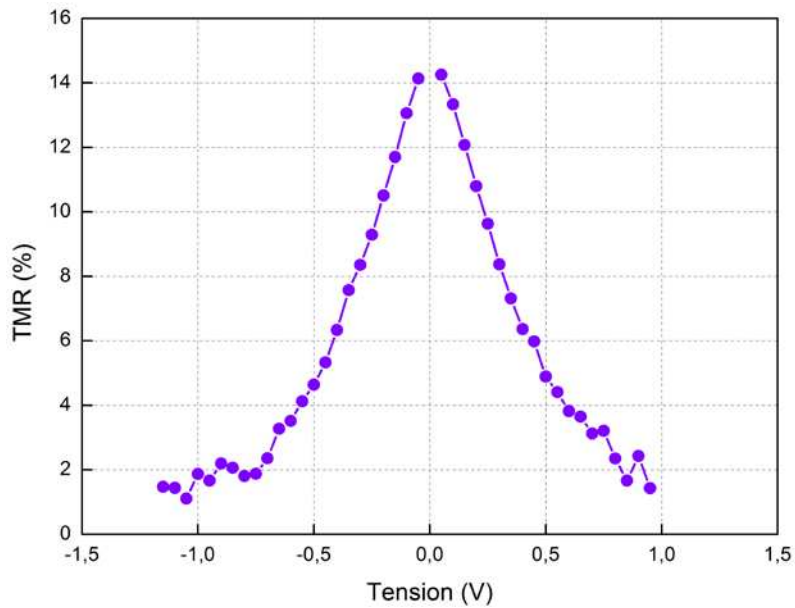


Figure 125 - TMR en fonction de la tension appliquée, à température ambiante dans une jonction de 500 nm de diamètre de l'échantillon HS5, composée de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 400V (1,5) NatOx. 1 Torr 1 s** / CoFeB(3) (en nm).

La valeur maximum de la TMR correspond bien à celle mesurée au CAPRES. La courbe TMR(V) n'est pas parfaitement symétrique autour de zéro, ce qui peut traduire une asymétrie d'interface au niveau de la barrière (certainement dû au procédé de dépôt et d'oxydation de la barrière) qui décroît avec la tension.

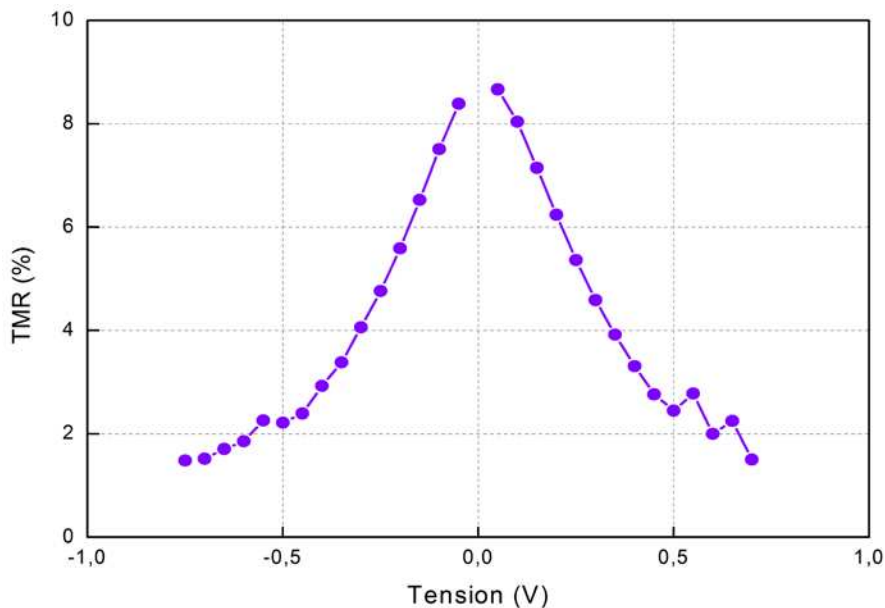


Figure 126 –TMR en fonction de la tension appliquée, à température ambiante dans une jonction de 500 nm de diamètre de l'échantillon HS7, composée de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 800V (1,5) NatOx. 1Torr 1s** / CoFeB(3) (en nm).

L'échantillon HS7 présente des caractéristiques similaires à l'échantillon HS5 comme le montre la Figure 126. En revanche, l'échantillon HS2 avec un RA plus faible de 10 Ohm.μm<sup>2</sup> pour une TMR de 3 % semble présenter un comportement ohmique (cf. Figure 127).

De plus à l'inverse des échantillons HS5 et HS7, les jonctions de l'échantillon HS2 se dégradent très rapidement au fil des mesures (cf. Figure 128).

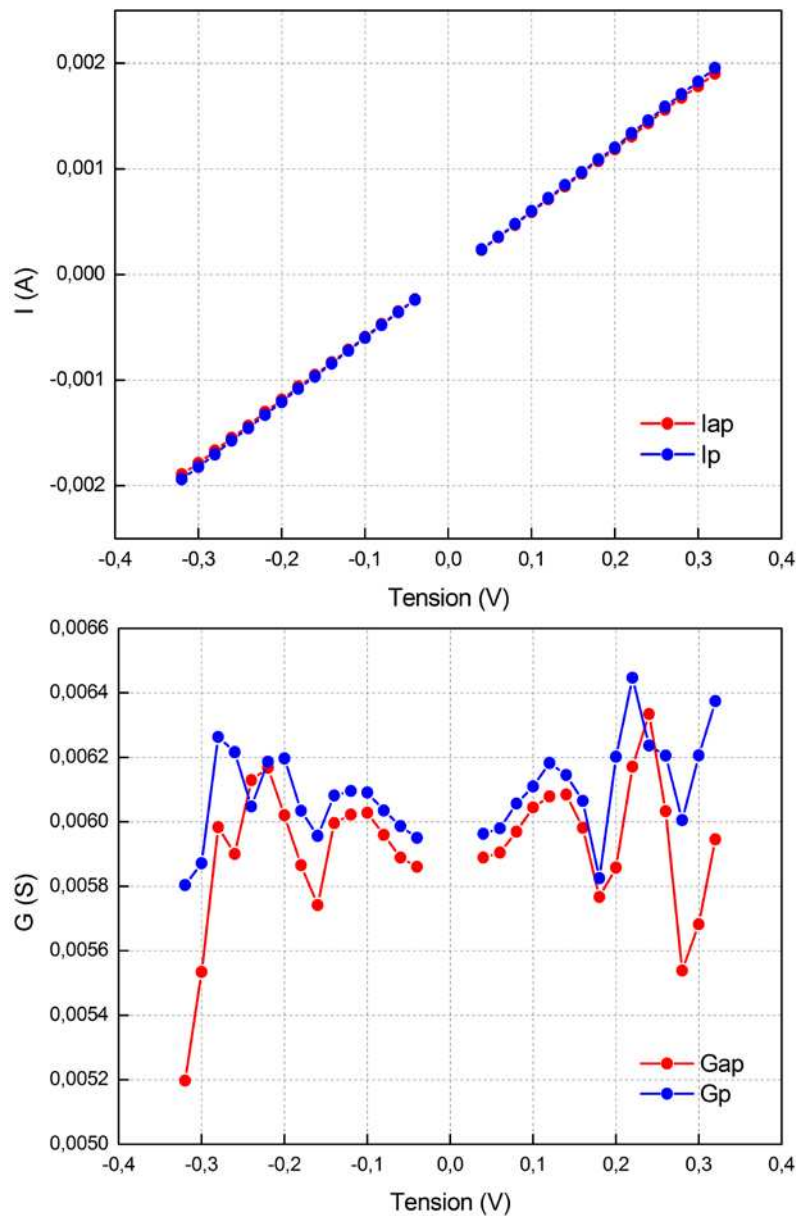


Figure 127 – Intensité (en haut) et conductance dynamique (en bas) dans les configurations parallèle et antiparallèle en fonction de la tension appliquée, à température ambiante dans une jonction de 300 nm de diamètre de l'échantillon HS2, composé de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 800V (1,0) RadOx. 75W 4s** / CoFeB(3) (en nm).

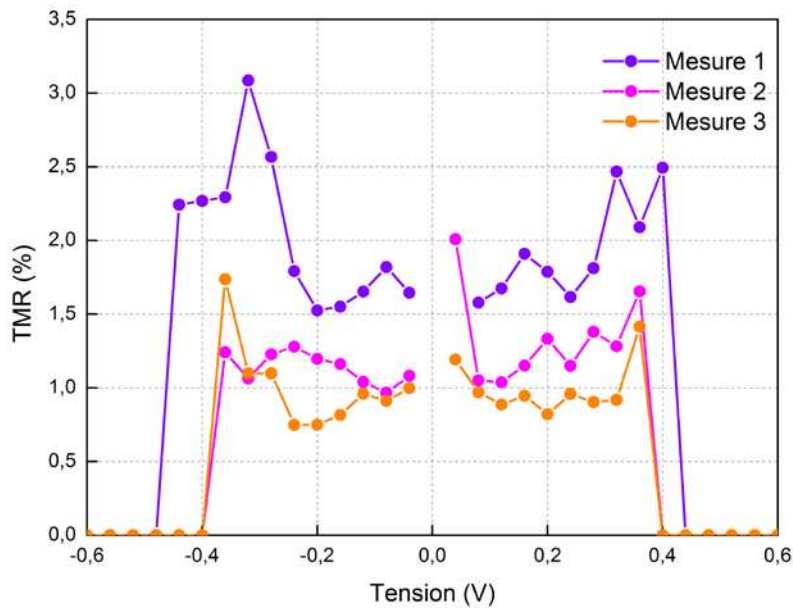


Figure 128 - TMR en fonction de la tension appliquée, à température ambiante dans une jonction de 300 nm de diamètre de l'échantillon HS2, composé de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 800V (1,0) RadOx. 75W 4s** / CoFeB(3) (en nm). Les mesures 1,2 et 3 sont consécutives.

Les caractéristiques de la barrière peuvent être obtenus en ajustant la conductance dynamique  $G(V)$  ( $dI/dV$ ) au modèle proposé par Brinkman-Dynes-Rowell. Seules les valeurs comprises entre 0,2 et 0,6 V ont été exploitées afin de rester dans les limites du modèle BDR (faibles tensions) et de ne pas prendre en compte l'anomalie lorsque la tension tend vers 0. En prenant comme paramètres d'ajustement l'épaisseur de la barrière,  $t$ , sa hauteur,  $\phi$ , et son asymétrie,  $\Delta\phi$ , et une masse effective de l'électron dans le STO de  $4,8 \cdot m_e$  prévue par Wundelich<sup>[WUN\_09]</sup>, on obtient une épaisseur de barrière de 0,5 nm, très éloignée de l'épaisseur estimée lors du dépôt et mesurée sur les images TEM (de 1,5 nm) et une hauteur de barrière comprise entre 6 et 10 eV selon les conditions de préparation de la barrière. Dans un second temps, nous avons choisi de fixer l'épaisseur de la barrière à 1,5 nm et de prendre comme paramètres d'ajustement la hauteur de barrière,  $\phi$ , son asymétrie,  $\Delta\phi$  et la masse effective de l'électron dans le STO,  $m^*$ . Ces valeurs extraites à partir du modèle BDR, ainsi que la tension à mi-hauteur et de claquage sont résumées dans le Tableau 7 en fonction de l'échantillon et de la taille de la jonction mesurée. L'échantillon HS2 n'a pas été pris en compte dans ce tableau.

Echantillon	Taille dispositif (nm)	AP/P	$m^*/m_e$	Hauteur de barrière $\phi$ (eV)	Asymétrie Delta $\phi$ (eV)	Tension à mi hauteur $V_{1/2}$ (mV)	Tension de claquage (V)
HS5	500	AP	0,5	8,5	6,6	-370 / 355	
		P	0,48	8,9	6,7		
	400	AP	0,42	10,5	6,8	-325 / 390	
		P	0,42	10,4	6,7		
	300	AP	0,53	8,8	5,6	-330 / 395	1,85
		P	0,5	9,2	5,7		
HS7	500	AP	0,76	5,5	1,1	-280 / 315	> 2 – 1,1
		P	0,75	5,6	1,0		
	300	AP	0,71	6,4	0,5	-280 / 320	> 1,5
		P	0,68	6,6	0,5		

Tableau 7 – Masses effectives de l'électron, épaisseurs et hauteurs de barrière dans les configurations parallèle et antiparallèle, tension à mi-hauteur et tension de claquage en fonction de l'échantillon et de la taille de la jonction mesurée.

On trouve ici une masse effective de l'électron pour le STO plus faible et proche de celles du MgO de  $0,38 \cdot m_e$  et de l'alumine de  $0,4 \cdot m_e$  <sup>[BRA\_97]</sup>. La hauteur de barrière n'a pas beaucoup variée, et reste comprise entre 5 et 10 eV. Elle est nettement supérieure à celle calculée par Velev (3,2 eV) <sup>[VEL\_05]</sup>. On notera également que la barrière dans le cas de l'échantillon HS5 est très asymétrique dénotant que les propriétés physiques des deux interfaces ne sont pas identiques. Les hauteurs de barrière sont supérieures à celle du MgO estimée à 3,6 eV pour une couche de MgO parfaitement oxydée et sans défaut <sup>[WUL\_01]</sup> ce qui pourrait justifier la limitation en RA des jonctions STO.

La tension à mi-hauteur,  $V_{1/2}$ , (tension à 50 % de la TMR max), est d'environ 360 mV. Les tensions à mi-hauteur des autres barrières telles que l'alumine et le MgO varient beaucoup dans la littérature selon le procédé de fabrication et donc la qualité de la barrière. En 2005, Moodera <sup>[MOO\_95]</sup> observe une tension à mi hauteur de 200 mV dans des jonctions à barrière alumine à température ambiante, en 2009, Dave <sup>[DAV\_06]</sup> observera une tension à mi-hauteur de 500-600 mV. De même, celle du MgO peut atteindre 500 <sup>[IKE\_05]</sup>, 600 <sup>[DAV\_06]</sup> voire 800 mV <sup>[HAY\_05]</sup>. La comparaison est donc délicate.

Les premières mesures électriques ont montré une tension de claquage comprise entre 1,1 et plus de 2 V, comparable à celles que l'on trouve dans la littérature pour le MgO <sup>[DAV\_06]</sup>.



### 4.3. MECANISMES DE CLAQUAGE

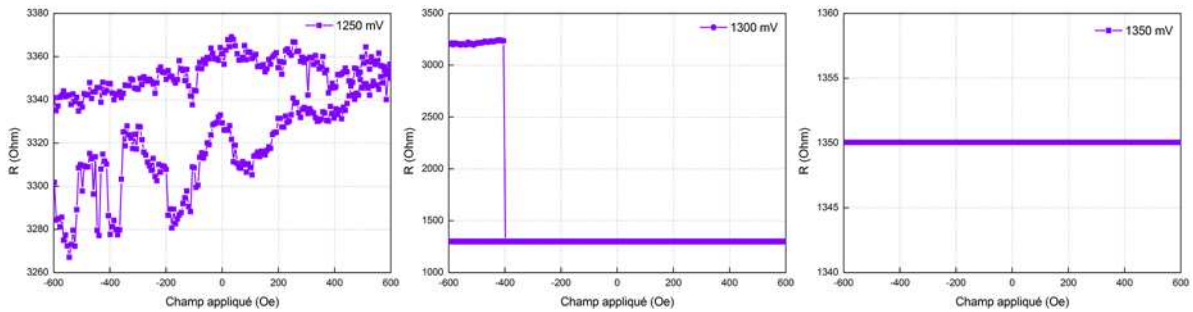


Figure 129 - Mise en évidence d'un claquage progressif de la jonction à 1300 mV sur l'échantillon HS5, composé de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 400V 1,5 nm + NatOx. 1 Torr 1 s** / CoFeB(3) (en nm). La résistance de la jonction chute brutalement de 3242 à 1350 Ohm lors de la mesure R(H) effectuée à 1300 mV.

La barrière étant constituée d'une fine couche d'oxyde, elle est particulièrement sensible au phénomène de claquage. Cela correspond à l'apparition d'un chemin de défauts au sein de la couche d'oxyde, entraînant l'apparition d'un court circuit entre les deux électrodes. Deux mécanismes sont possibles :

- un claquage progressif correspondant à un processus lent d'usure où les défauts se propagent (cf. Figure 129),
- ou un claquage abrupt associé à la création soudaine d'un chemin de forte conductivité, et lié au claquage intrinsèque diélectrique de l'oxyde<sup>[PHE\_98],[KIM\_99]</sup>.

Dans les deux cas, cela aboutit au court circuit complet. La présence de pinholes, permettant une conduction ohmique en parallèle de la conduction tunnel, est souvent mis en cause dans le processus de dégradation graduelle de la jonction<sup>[OLI\_02],[KIK\_01]</sup>.

Afin de comprendre les mécanismes de claquage intervenant dans nos jonctions et ainsi d'évaluer leur qualité, nos jonctions ont été soumises à deux tests de claquage. Ce test consiste à appliquer aux jonctions une tension de plus en plus importante (uniquement positive pour le test n°1 ou alternativement positive et négative pour le test n°2) comme le montrent les Figures 130 et 132, puis à mesurer en chaque point un cycle R(H) et à regarder après chaque rampe le cycle R(H) de la jonction à la tension de référence (de 50 mV)<sup>[OLI\_04b]</sup>.

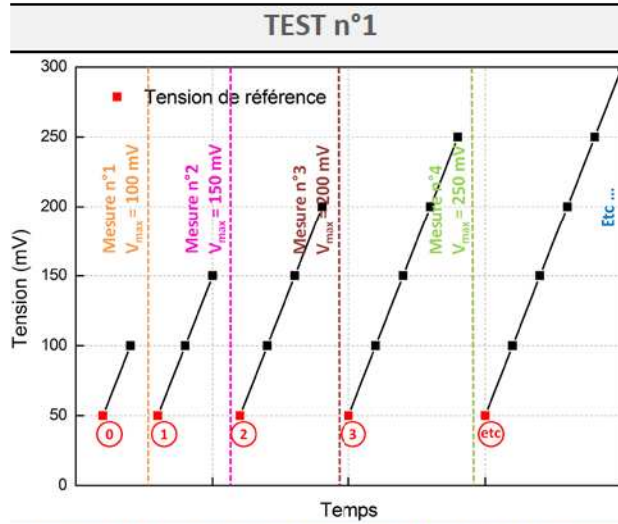


Figure 130 - Test de claquage n°1. Après chaque rampe, la jonction est mesurée à la tension de référence (50 mV).

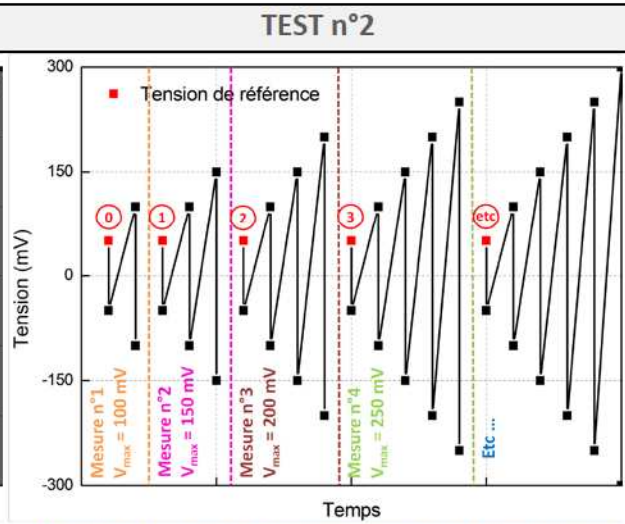


Figure 131 - Test de claquage n°2. Après chaque rampe, la jonction est mesurée à la tension de référence (50 mV).

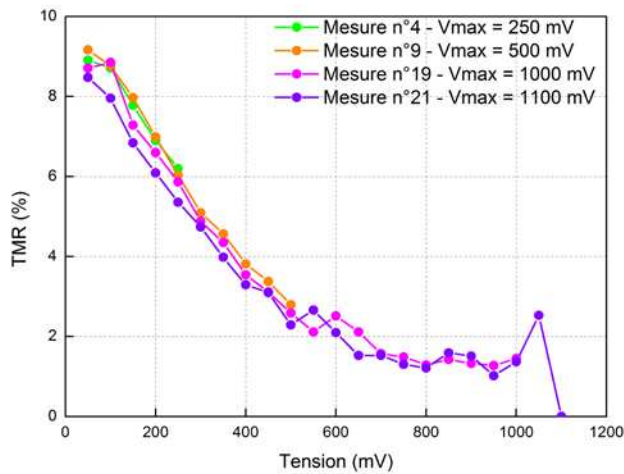


Figure 132 - TMR en fonction de la tension appliquée à une jonction de 500 nm de l'échantillon HS7, composée de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 800V (1,5) NatOx. 1Torr 1s** / CoFeB(3) (en nm), pour différentes tensions max appliquées.

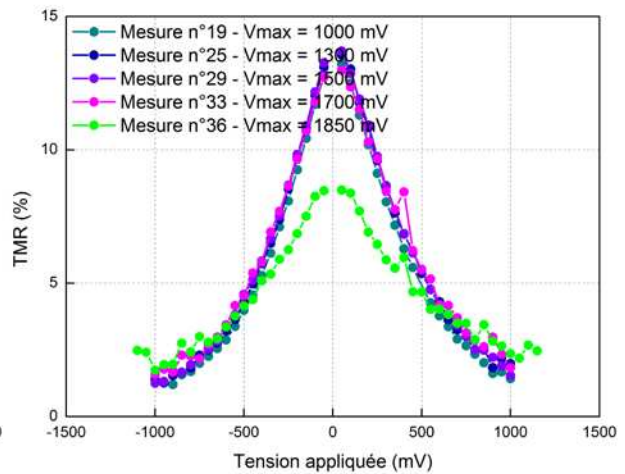


Figure 133 - TMR en fonction de la tension appliquée à une jonction de 300 nm de l'échantillon HS5, composée de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 400V (1,5) NatOx. 1 Torr 1 s** / CoFeB(3) (en nm), pour différentes tensions max appliquées.

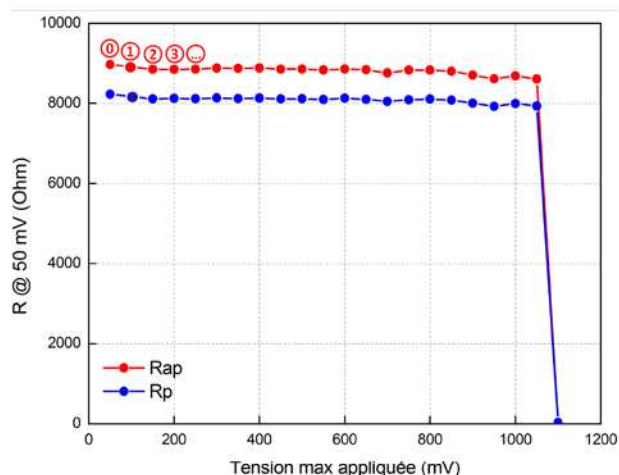


Figure 134 - Résistances parallèle et antiparallèle mesurées à 50 mV en fonction de la tension max appliquée à une jonction de 500 nm de l'échantillon HS7, composée de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 800V (1,5) NatOx. 1Torr 1s** / CoFeB(3) (en nm).

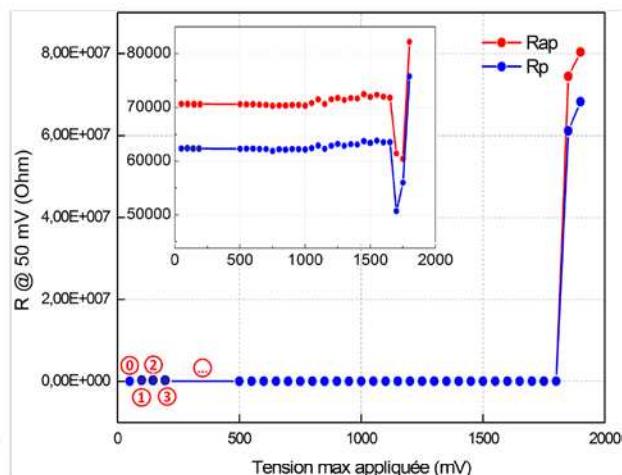


Figure 135 - Résistances parallèle et antiparallèle mesurées à 50 mV en fonction de la tension max appliquée à une jonction de 300 nm de l'échantillon HS5, composée de PtMn(20) / CoFe(2,5) / Ru(0,85) / CoFeB(2) / **STO 400V (1,5) NatOx. 1 Torr 1 s** / CoFeB(3) (en nm).

Les Figures 132 et 133 présentent la courbe TMR(V) au fil des mesures constituant le test. Les échantillons soumis au test n°1 présentent des courbes TMR(V) identiques jusqu'au claquage abrupt de la jonction à 1100 mV. La TMR est nulle quelque soit la tension appliquée après avoir dépassé ce seuil des 1100 mV. Les échantillons soumis au test N°2 montrent quant à eux des signes de dégradation à partir de 1650 mV pour finalement ne plus présenter de TMR (quelque soit la tension appliquée) après une mesure à 1900 mV.

Si l'on observe l'évolution de la courbe R(H) à 50 mV après chaque mesure, on retrouve que pour le test n°1, la TMR disparaît après une mesure à 1100 mV mais qu'en plus la résistance de la jonction à 50 mV chute brutalement de 8 kOhm (dans la configuration P, 8,7 kOhm dans la configuration AP) à 32 Ohm. On met ici en évidence le claquage intrinsèque diélectrique de l'oxyde et la création de ponts conducteurs entre les électrodes.

Dans le cas du test n°2, on observe également une chute mais moins abrupte de la résistance à 50 mV vers 1650 mV. Cela ressemble au début d'un mécanisme de claquage progressif lié à l'augmentation des défauts à partir d'une tension seuil. Enfin contre toute attente, la résistance de la jonction augmente brutalement au-delà de 1700 mV pour atteindre les valeurs de celles d'un circuit ouvert ( $8.10^7$  Ohm), ce qui n'est à ce jour pas compris. Des observations après mesure de la JTM et notamment de la barrière, seraient nécessaires pour pouvoir conclure sur ce mécanisme de défaillance.

En conclusion, lors des premières caractérisations électriques, nous avons montré que les jonctions STO présentant une caractéristique I(V) tunnel sont d'assez bonne qualité et tout

aussi robustes que des jonctions Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou MgO (tension à mi-hauteur et tension de claquage comparables). Bien que les premiers tests de claquage aboutissent à des résultats différents : un court-circuit dans un cas et un circuit ouvert dans l'autre, résultats imputables aux protocoles de test plutôt qu'aux jonctions en elles-mêmes, ils semblent indiquer que la barrière est relativement intègre et que le claquage observé est lié au claquage diélectrique intrinsèque de l'oxyde.



## 5. CONCLUSION

Des JTM polycristallines à barrière STO ont été, pour la première fois, déposées par IBS à partir d'une cible céramique de STO.

Sans traitement d'oxydation post-dépôt de la barrière, aucun transport n'a été observé en dessous de 1,3 nm. Dans cette gamme d'épaisseur, un couplage ferromagnétique apparaît entre les électrodes et deux régimes sont observés. Le premier concerne les très faibles épaisseurs (< 1,15 nm) pour lesquelles la barrière adopte un comportement pseudo-métallique, car sa bande interdite n'est pas encore formée. Le deuxième régime apparaît pour des épaisseurs de barrière plus importantes (comprises entre 1,15 et 1,3 nm) pour lesquelles la barrière semble retrouver un caractère diélectrique mais où la rugosité des couches à ces épaisseurs semble jouer un rôle prépondérant. La corrélation entre ces résultats et les prédictions théoriques de l'IEC reste difficile puisque ces dernières nécessitent d'avoir une barrière non rugueuse et diélectrique, compromis que nous n'atteignons pas ici. Au dessus de 1,3 nm, le transport est rétabli et il est possible d'atteindre 5,5 % de TMR dans une barrière de 1,5 nm d'épaisseur.

En ajoutant une étape d'oxydation après le dépôt de la barrière, il a été possible d'observer du transport cette fois dans des barrières très fines allant jusqu'à 1,0 nm. Ainsi, le maximum de TMR observé a atteint 18 % (2770 Ohm.μm<sup>2</sup>) après oxydation naturelle (pour une barrière de 1,5 nm d'épaisseur). L'oxydation radicalaire a permis quant à elle d'obtenir les plus bas RA, jusque 2,6 Ohm.μm<sup>2</sup> (pour une barrière de 1,0 nm d'épaisseur) mais au détriment de la TMR qui chute à 3,7 %. Deux tendances ont alors été identifiées. La première, conduisant à des TMR élevées, combine une épaisseur de barrière élevée de l'ordre de 1,5 nm, une vitesse de dépôt faible, une oxydation par voie naturelle et une durée d'oxydation courte. La deuxième, conduisant à un RA faible, combine une épaisseur de barrière faible de l'ordre de 1,0 nm, une vitesse de dépôt élevée, une oxydation par voie radicalaire et une durée d'oxydation longue. La qualité diélectrique intrinsèque du STO semble donc requérir des conditions de fabrication fortement énergétiques probablement pour compenser ou guérir la formation de lacunes d'oxygène qui est une caractéristique de ce matériau. A ce stade de l'étude, ces conditions restent trop agressives pour les électrodes magnétiques utilisées.

De plus, l'étude microstructurale a mis en évidence des phénomènes de diffusion déjà présents après recuit à 340°C et rédhibitoires à partir de 500°C. Par ailleurs, aux épaisseurs caractéristiques des JTM, nous n'avons pas été en mesure d'observer des signes de la cristallisation du STO (y compris à 700°C°), ce qui ne permet pas de confirmer la faible température de cristallisation évaluée à 260°C sur des structures de type capa MIM. La différence d'épaisseur du STO, la complexité des empilements de type JTM pouvant induire

## Chapitre 5: Jonctions tunnel magnétiques SrTiO<sub>3</sub> par IBS

des diffusions multiples d'éléments gênant la cristallisation du STO ou la spécificité de chaque équipement IBD sont autant de raisons qui pourraient expliquer cet écart.

Ce constat nous amené à développer un nouveau procédé de fabrication en deux temps (DRGDR) des jonctions STO destiné à mieux gérer les contraintes d'un budget thermique élevé. Cette méthode a permis d'atteindre une TMR de 25 % et un RA de 740 Ohm.μm<sup>2</sup> après recuit à 500°C contre une TMR de 17 % et un RA de 3 kOhm.μm<sup>2</sup> dans des JTM recuites à 340°C.

Ce chapitre se termine sur les résultats de test électrique réalisés pour la première fois sur des jonctions STO IBS (340°) nanostructurées. Ils confirment que les jonctions très fines (de l'ordre de 1,0 nm) présentent un comportement principalement ohmique (barrière pseudo métallique) alors que celles ayant une barrière plus épaisse (typiquement 1,5 nm) présentent bien un comportement tunnel. Ce dernier semble se caractériser par une dissymétrie prononcée et une hauteur de barrière bien supérieure à celle prévue par les calculs mais nous manquons d'éléments pour conclure. Dans la gamme typique des 1,5 nm, le claquage observé est imputable au claquage diélectrique intrinsèque de l'oxyde.

## BIBLIOGRAPHIE

- [NEE\_62] L. Néel, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences 255, Part. 2, 1545-1551 (1962)
- L. Néel, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences 255, Part. 2, 1676-1681 (1962)
- [KOO\_99] J. C. S. Koo *et al.*, Journal of Applied Physics 85, 4466 (1999)
- [BRU\_93] P. Bruno, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 121, p. 248-252 (1993)
- P. Bruno, Physical Review B 49, 18 (1994)
- [NIS\_11] L. E. Nistor, « *Magnetic Tunnel junctions with perpendicular magnetization: anisotropy, magnetoresistance, magnetic coupling and spin transfer torque switching* », 206 p., Th. : Physique des Matériaux, Grenoble, n°00648593 (2011)
- [SIM\_63] J.G. Simmons, Journal of Applied Physics 34, 6, 1793-1803 (1963)
- J.G. Simmons, Journal of Applied Physics 34, 9, 2581-2590 (1963)
- [MAR\_11] M. Marins de Castro Souza, « *Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire* », 163 p., Th. : Micro et Nano Electronique, Grenoble, n°00656763 (2011)
- [GUI\_05] J. Guilan, « *Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> déposées par pulvérisation par faisceau d'ions* », 261 p., Th. : Microélectronique, Grenoble, n° 00141132 (2005)
- [GAR\_08] K. Garelo, B. Viala, M.C. Cyrille, B. Dieny, O. Redon, FR2939955A1 (2008)
- [WUN\_09] W. Wunderlich *et al.*, Physica B 404, 2202-2212 (2009)
- [BRA\_97] A.M. Bratkovsky, Phys. Rev. B 56, 2344 (1997)
- [IKE\_08] S. Ikeda *et al.*, Applied Physics Letters 93, 082508C (2008)
- [LAV\_11] R. Lavrijsen *et al.*, Journal of Applied Physics 109, 093905 (2011)
- [KAR\_09] S. V. Karthik *et al.*, Journal of Applied Physics 106, 023920 (2009)

- [OGU\_08] K. Oguz *et al.*, Journal of Applied Physics 103, 07B526 (2008)
- [BRI\_70] W. F. Brinkman, R. C. Dynes and J. M. Rowell, Journal of Applied Physics 41, 1915 (1970)
- [TSU\_71] D.C. Tsui *et al.*, Physical Review Letters 27, 1729 (1971)
- [MOO\_98] J.S. Moodera *et al.*, Physical Review Letters 80, 2941 (1998)
- [OLI\_04a] B. Olivier et J. Nowak, Journal of Applied Physics 95, 2 (2004)
- [BRA\_97] A.M. Bratkovsky, Phys. Rev. B 56, 2344 (1997)
- [VEL\_05] J.P. Velez *et al.*, Physical Review Letters 95, 216601 (2005)
- [WUL\_01] W. Wulfhekel *et al.*, Applied Physics Letters 78, 4, 509 (2001)
- [MOO\_95] J.S. Moodera *et al.*, Physical Review Letters 74, 16 (1995)
- [IKE\_05] S. Ikeda *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics 44, 48, p. 1442-1445 (2005)
- [DAV\_06] R.W. Dave *et al.*, IEEE Transactions on Magnetics 42, 8 (2006)
- [HAY\_05] J. Hayakawa *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics 44, 19, p.587-589 (2005)
- [PHE\_98] J.W. McPherson and M.C. Mogul, Journal of Applied Physics 91, 4348 (2002)
- [KIM\_99] M. Kimura, International Reliability Physics Proceedings (IEEE), p. 190 (1997)
- [OLI\_04b] B. Olivier *et al.*, Journal of Applied Physics 94, 1783 (2003)
- [KIK\_01] H. Kikuchi *et al.*, Fujitsu Scientific and Technical Journal 37, 183 (2001)





## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le but de cette thèse était d'élaborer et de caractériser des jonctions tunnel magnétiques polycristallines à barrière d'oxyde de titane de strontium,  $\text{SrTiO}_3$ , qui se situe parmi les nouvelles barrières tunnel aux bandes interdites les plus étroites, recensées par la littérature. Ce but répond à un besoin applicatif crucial d'avoir un produit  $\text{Resistance} \times \text{Surface}$ , RA, plus faible dans les JTM ou à son corollaire d'avoir une épaisseur de barrière plus forte à RA égal, tout en conservant une magnétorésistance tunnel, TMR, élevée. Typiquement, la communauté scientifique ainsi que l'industrie cherche à avoir un  $\text{RA} \leq 1 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  et une  $\text{TMR} \geq 200 \%$ , deux conditions nécessaires pour l'utilisation de l'effet de couple de transfert de spin, entre autres. La fiabilité des jonctions bas RA est également un point critique et une épaisseur de barrière typiquement  $\geq 1.5 \text{ nm}$  est souhaitée, ce qui ne peut être atteint qu'avec une hauteur de barrière plus faible que celle du  $\text{MgO}$ . Les applications visées sont diverses : têtes de lecture, MRAM et nano-oscillateurs RF.

En effet, à ce jour l'oxyde de magnésium,  $\text{MgO}$ , a été le matériau ayant donné les meilleurs résultats en tant que barrière tunnel cristalline dans les JTM du type  $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$  déposées par pulvérisation cathodique. Ceci est dû au fait que dans les JTM à  $\text{MgO}$  polycristallines, apparaît un phénomène qui n'est pas présent dans les barrières amorphes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : l'effet tunnel cohérent. Ce dernier permet le filtrage efficace de certaines symétries des fonctions d'onde de l'électron, dans une direction donnée de la zone de Brillouin. Or, diminuer le RA tout en conservant un signal MR élevé implique de réduire l'épaisseur de la barrière à une épaisseur critique typique de  $0,6 \text{ nm}$ . Avec les procédés d'oxydation conventionnels, il est difficile d'obtenir une barrière  $\text{MgO}$  fiable et d'une bonne cristallinité en dessous de  $1 \text{ nm}$ .

Le développement de barrière cristalline à très faible band gap est une alternative possible au problème de réduction de RA.

Des calculs ab-initio, similaires à ceux qui ont ouvert la voie au  $\text{MgO}$  en 2001, ont montré la possibilité d'obtenir des valeurs de TMR élevées dans les JTM à barrière STO atteignant les  $3000 \%$ . En revanche, à l'inverse du  $\text{MgO}$ , ces calculs ont également montré que ces valeurs de TMR ne pouvaient pas être imputées à un filtrage en spin par effet tunnel cohérent. Les mécanismes de transport dans le STO sont apparus plus compliqués que ceux présents dans le  $\text{MgO}$ , car il existe plusieurs directions de transport dans la zone de Brillouin ainsi que plusieurs états de Bloch évanescents. Les premières réalisations de JTM-STO à l'aide de techniques dites épitaxiales ont confirmé partiellement ces résultats en affichant une TMR de  $1850 \%$  (à  $4\text{K}$ ) dans des jonctions  $\text{LSMO}/\text{STO}/\text{LSMO}$ . Et jusqu'à présent, la principale limitation dans l'obtention de valeurs de TMR élevées lors de la réalisation de JTM-STO à

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

l'aide de techniques de pulvérisation standards, a été la température de cristallisation du STO, proche des 700°C et donc non compatibles avec des électrodes magnétiques conventionnelles.

Lors de cette étude, nous avons choisi de réaliser les JTM à barrière STO par pulvérisation par faisceau d'ions (IBS). Cette technique est particulièrement adaptée à la réalisation de JTM, puisque les couches déposées sont en principe caractérisées par une très bonne adhérence, peu de défauts, une stœchiométrie respectée, une très faible rugosité, une densité élevée et une très bonne uniformité (jusqu'en 300 mm).

Par ailleurs, des études, situées hors du contexte de la spintronique, ont montré que le  $\text{SrTiO}_3$  déposé par IBS, dans des équipements IBS Oxford et Nordiko, peut cristalliser à une température inhabituellement basse (moins de 400°C) pour une phase pérovskite offrant une compatibilité avec les couches magnétiques conventionnelles constitutives de la jonction tunnel. Toutefois, ceci a été démontré sur des couches de STO semi-épaisses (gamme typique des capacités MIM) et non dans la gamme critique des épaisseurs ultra fines des jonctions tunnels.

Le dépôt par IBS restant une technique pour le moins exotique au regard de l'état de l'art, nous avons tout d'abord voulu explorer les possibilités qu'offrait l'équipement en réalisant des jonctions à barrière MgO à partir d'une cible métallique de Mg oxydé après dépôt. Nous avons ainsi mis en avant les paramètres spécifiques à cette technique de dépôt influant sur les propriétés de transport des JTM notamment le type d'oxydation employé pour la barrière, et réalisé un empilement de référence servant de point de départ aux JTM à barrière STO. Ainsi, l'oxydation radicalaire, technique émergente, développée spécifiquement sur cet équipement, a conduit au compromis d'un RA minimum de  $5 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  pour une TMR de 7 %. Pour obtenir des niveaux de TMR satisfaisants, il a été nécessaire de sacrifier le RA à des valeurs plus élevées de l'ordre de  $10\text{-}20 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$ . L'oxydation naturelle a quant à elle fait ses preuves et conduit à des résultats à l'état de l'art avec un RA de l'ordre de  $2 \text{ à } 3 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  tout en conservant une TMR supérieure à 80 %. Néanmoins, nous sommes encore loin des valeurs de RA record ( $0,4 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$ ) de la pulvérisation cathodique à partir d'une cible céramique de MgO.

Enfin, nous avons réalisé pour la première fois des JTM CoFeB/STO/CoFeB par IBS à partir d'une cible céramique de STO, en nous inspirant du travail effectué sur le MgO. Plusieurs paramètres de dépôt, d'oxydation et de recuit ont alors été testés. Deux tendances opposées sont apparues. La première converge vers des valeurs de TMR élevées (13 % pour un RA de  $2770 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$ ) en combinant une épaisseur de barrière élevée de l'ordre de 1,5 nm, une vitesse de dépôt faible, une oxydation par voie naturelle et une durée

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

d'oxydation courte. A l'inverse, la deuxième tendance converge vers un RA faible ( $2,6 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  pour une TMR de 3,7 %) en combinant une épaisseur de barrière faible de l'ordre de 1,0 nm, une vitesse de dépôt élevée, une oxydation par voie radicalaire et une durée d'oxydation longue. Des caractérisations électriques sur des JTM nanostructurées ont montré que les JTM STO ayant un bas RA présentaient un comportement ohmique alors que les JTM ayant une TMR élevée présentaient les caractéristiques tunnel attendues. Ces dernières sont apparues d'assez bonne qualité aux tests électriques. Les premiers tests de claquage réalisés sur ces jonctions IBS semblent indiquer un claquage diélectrique intrinsèque de l'oxyde.

Aux épaisseurs caractéristiques des JTM, nous n'avons pas été en mesure d'observer la température de cristallisation du STO déposé par IBS, évaluée à  $260^\circ\text{C}$  sur des structures de type capa MIM (STO 50 à 100 nm). La barrière ne semble toujours pas cristallisée après un recuit à  $700^\circ\text{C}$ . Cet écart pourrait être imputable soit à la différence d'épaisseur du STO (épaisseur minimale critique de cristallisation ?), soit à la complexité des empilements de type JTM pouvant induire des diffusions multiples d'éléments gênant la cristallisation du STO, soit à la spécificité de chaque équipement IBD. L'absence de cristallisation de la barrière pourrait expliquer la divergence entre les résultats annoncés par les calculs et les résultats obtenus.

Parmi les perspectives envisagées pour poursuivre cette étude, il semble au préalable indispensable de faire une réelle évaluation de la température de cristallisation aux épaisseurs mises en jeu dans les JTM, mais en intégrant la couche de STO dans des structures capacitives adaptées. A l'issue de cette étude, nous devrions être en mesure de connaître les conditions de dépôt, de post-oxydation et de recuit optimales de la barrière seule. Selon la température de cristallisation obtenue, deux scénarii sont possibles. Si les basses températures cristallisation sont confirmées, l'optimisation portera essentiellement sur la nature des couches libres et piégées. A l'inverse, si cette température reste incompatible avec les électrodes conventionnelles, la solution que nous avons tout juste commencée à explorer est la mise au point de jonctions DRGDR. L'idée a été de séparer le procédé de fabrication de la couche piégée, sensible au recuit à haute température, de celui du reste de la jonction. Cette méthode a permis d'atteindre une TMR de 25 % et un RA de  $740 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$  dans des JTM recuites à  $500^\circ\text{C}$  contre une TMR de 17 % et un RA de  $3 \text{ kOhm} \cdot \mu\text{m}^2$  dans des JTM recuites à  $340^\circ\text{C}$ . Malheureusement, les procédés de recuit standards, ayant des rampes de montée et descente en température longues, ont entraîné des effets parasites d'interdiffusion des couches de protection (Ta). Cela a rendu inexploitable les échantillons recuits à plus de  $500^\circ\text{C}$ . On pourrait alors envisager de changer la nature de la couche de protection. Par ailleurs, l'usage de fours de recuits rapides (RTA) devrait être une solution avantageuse pour éviter ou réduire ce phénomène de diffusion.





## RÉSUMÉ

---

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation de jonctions tunnel magnétiques (JTM) polycristallines à barrière d'oxyde de titane de strontium,  $\text{SrTiO}_3$ , qui se situe parmi les nouvelles barrières tunnel aux bandes interdites les plus étroites, recensées par la littérature. De telles barrières pourraient répondre à un besoin applicatif crucial : avoir un produit résistance x surface, RA, plus faible dans les JTM, ou à son corollaire, avoir une épaisseur de barrière plus forte à RA égal tout en conservant une magnétorésistance tunnel, TMR, élevée. De précédents travaux ont montré que le  $\text{SrTiO}_3$  présente une température de cristallisation inhabituellement basse ( $< 400^\circ\text{C}$ ) lorsqu'il est déposé par pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) ce qui peut le rendre compatible avec les électrodes magnétiques standards constitutives des JTM. Le dépôt par IBS restant une technique pour le moins exotique au regard de l'état de l'art des JTM, nous avons dans un premier temps élaboré des JTM à barrière d'oxyde de magnésium,  $\text{MgO}$ , matériau phare de la spintronique. Cette étude a permis de mettre en avant les paramètres spécifiques à cette technique de dépôt influant sur les propriétés de transport des JTM, notamment le type d'oxydation. Dans un second temps, nous avons réalisé des JTM  $\text{CoFeB}/\text{SrTiO}_3/\text{CoFeB}$  par IBS à partir d'une cible céramique de  $\text{SrTiO}_3$ , en nous inspirant du travail effectué sur le  $\text{MgO}$ . Les influences de plusieurs paramètres de dépôt, d'oxydation et de recuit ont été analysées, conduisant à deux tendances opposées avec des systèmes présentant soit à une TMR élevée (18 %), soit un RA faible ( $2.6 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$ ). Des JTM  $\text{SrTiO}_3$  ont ensuite été nanostructurées pour la première fois et les tests électriques ont montré que les JTM ayant un bas RA présentaient un comportement ohmique alors que celles ayant une TMR élevée présentaient le comportement tunnel attendu. De plus, ces dernières présentent un claquage diélectrique intrinsèque à l'oxyde. En parallèle, des études microstructurales ont montré une qualité morphologique des JTM  $\text{SrTiO}_3$  semblable à celle des JTM  $\text{MgO}$  à l'état de l'art. Toutefois, ces observations n'ont pas permis de statuer sur le caractère cristallisé ou non des barrières en  $\text{SrTiO}_3$ . Plusieurs pistes visant à déterminer la température de cristallisation du  $\text{SrTiO}_3$  dans la gamme des épaisseurs extraordinairement faibles des barrières tunnel ont été proposées.

**Mots clés :** Titanate de strontium, Jonction tunnel magnétique, Barrière tunnel à faible énergie de bande interdite, Faible RA, Dépôt par pulvérisation par faisceau d'ions, Couches minces.

## ABSTRACT

---

This work is focused on the development and the characterization of polycrystalline magnetic tunnel junctions (MTJ) with strontium titanium oxide barrier,  $\text{SrTiO}_3$ , identified as a low band gap tunnel barrier by literature. Such barrier could fulfill the critical application requirement: having a lower resistance area product (RA) in MTJ, or its corollary, having a thicker barrier at constant RA, while keeping the tunnel magnetoresistance ratio (TMR) high enough. Former studies have shown that  $\text{SrTiO}_3$  deposited by ion beam sputtering (IBS) could crystallize at an unusual low temperature ( $< 400^\circ\text{C}$ ) which could make it compatible with the magnetic layers of MTJs. In a first place, MTJs with a tunnel barrier made of a well known material in spintronics, namely  $\text{MgO}$ , were deposited. This preliminary work allowed us to highlight the specific parameters affecting the transport properties in MTJs deposited by IBS, including the oxidation type. In a second place,  $\text{CoFeB}/\text{SrTiO}_3/\text{CoFeB}$  MTJs were developed using IBS and a  $\text{SrTiO}_3$  ceramic target, learning from our experience on  $\text{MgO}$  based MTJs. Many combinations of different parameters (including deposition, oxidation and annealing parameters) were explored, leading to two opposite tendencies with systems having either a high TMR (up to 18 %) or a low RA (down to  $2.6 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^2$ ).  $\text{SrTiO}_3$  based MTJs were then patterned for the first time and submitted to electrical tests. These tests showed that the MTJs having a low RA exhibited an ohmic behaviour while the MTJs having a large TMR showed the expected tunnel characteristics. Furthermore, the latter MTJs showed an intrinsic dielectric breakdown. In parallel, microstructural characterizations have shown that  $\text{SrTiO}_3$  based MTJs and  $\text{MgO}$  based MTJ were alike morphologically. Nevertheless, these observations alone were not enough to assess on the crystalline state of  $\text{SrTiO}_3$ . Many possibilities/tracks aiming at determining the crystallisation temperature of  $\text{SrTiO}_3$ , in the range of extremely low thicknesses used in MTJs, are identified.

**Keywords :** Strontium titanium oxide, Magnetic tunnel junction, Low band gap tunnel barrier, Low RA, Ion beam sputtering deposition, Thin Films.